Also published as:

🗐 JP3806475 (B2)

风 EP0789036 (A2)

口 EP0789036 (A3)

因 EP0789036 (B1)

D US5986014 (A)

PRODUCTION OF (METH)ACRYLIC POLYMER HAVING TERMINAL **FUNCTIONAL GROUP**

Publication number: JP9272714 (A)

Publication date:

1997-10-21

Inventor(s):

KUSAKABE MASATO: KITANO KENICHI

Applicant(s): Classification: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

- international: C08L83/04; C08F8/00; C08F8/26; C08F8/42; C08F20/10;

C08F20/12; C08F299/00; C08L83/07; C08L83/00; C08F8/00;

C08F20/00; C08F299/00; (IPC1-7): C08F20/12; C08F8/00;

C08F8/42; C08F299/00; C08L83/04

- European:

C08F8/26: C08F8/42

Application number: JP19960326475 19961206

Priority number(s): JP19960326475 19961206; JP19960022233 19960208

Abstract of **JP 9272714 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a (meth)acrylic polymer having a large amount of terminal crosslinkable functional groups such as alkenyl or crosslinkable silyl groups and to provide a curable composition comprising the same. SOLUTION: An initiator comprising an organic halide or halogenated sulfonyl compound and a catalyst comprising a metal complex having as the central metal an element belonging to Group 8, 9, 10, or 11 or the Periodic Table are used for polymerization to obtain a (meth)acrylic polymer having a terminal structure represented by the formula -CH2 -C(R<1>)(CO2 R<2>)(X) (R<1> is hydrogen or methyl; R<2> is a 1-20C alkyl, aryl, or aralykyl; and X is chloride, bromine, or iodine). The halogen atoms of the polymer are replaced with substituents each having an alkenyl or crosslinkable silyl group to obtain the target polymer.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

【物件名】

刊行物1

≥ 【添付書類】/午6 刊行物 1

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平9-272714

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.CL*	魏別配号 庁内整理番	子 FI 技術表示箇所
CO8F 8/00	MFX	C08F 8/00 MFX
8/42	MHU	8/42 MHU
299/00	MRN	299/00 MRN
CO8L 83/04	LRN	C08L 83/04 LRN
# C08F 20/12	MLY 7824-4J	COSF 20/12 MLY
1		審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 21 頁)
(21)出頭番号	特膜平8-326475	(71) 出版人 00000941
		超源化学工業株式会社
(22) 出版日	平成8年(1996)12月6日	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
	1.1.8	(72)発明者 日下部 正人
(31)優先權主張番号	特限平8-22233	神戸市兵庫区古田町1丁目2-80 億潤化
(32) 優先日	平8 (1996) 2月8日	学工菜総合 研究所神戸研究所内
(33)優先權主張国	日本 (JP)	(72)発明者 北野 健一
		神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘鴉化
		学工凝整合 研究所神戸研究所内
	•	·
		•
		W

(54) 【発明の名称】 末端に官能基を有する (メタ) アクリル系重合体の

製造方法

(57)【要約】

【課題】末端にアルケニル基あるいは架犠性シリル基などの架犠性官能基を高い官能化率で有する (メタ) アクリル系重合体の製造法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律 要第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属婦体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末蛸構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンをアルケニル基合有直換基、あるいは架構性シリル基を有する置換基に変換することにより、該重合体を得る。

- CH₂-C(R¹)(CO₂R²)(X)(1) (式中、R¹は水奈またはメチル基、R²は炭素数が1~ 20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 Xは塩素、臭素、またはヨウ素)) (2)

特開平09-272714

【特許請求の範囲】

【臍求項1】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スル ホニル化合物を開始剤、周期律袋第8族、9族、10 族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒 として用いる重合方法によって得られる、一般式 1 で示 す末端構造を有する (メタ) アクリル系型合体のハロゲ ンをアルケニル基含有置換基に変換することを特徴とす る、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重 合体の製造方法。

-CH2-C (R1) (CO2R2) (X) (1) (式中、R¹は水梁またはメチル基、R²は炭素数が1~ 20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、

 $H_2 C = C (R^3) - R^4 - R^5 - C (R^8) = CH_2 (2)$

(式中、R³、R⁸は水素またはメチル、R⁴は一C (O) O- (エステル基)、またはo-、m-、p-フ ェニレン基、R⁵は直接結合、または炭素数1~20の 2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても よい。)

【臍求項4】一般式1で示す末端構造を有する(メタ)

H2 C= C (R7) C (R8) (R9) Sn (式中、R7、R8、R9は水器、または炭聚数1~10 のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基で互い に同じでも異なっていてもよい。R10は、炭素数1~1 0のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基) 【請求項6】開始剤である有機ハロゲン化物、またはハ ロゲン化スルホニル化合物が、アルケニル基を有するハ

(式中、R¹は水景、またはメチル基、R¹¹、R¹²は水 窯、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリ に連結したもの、RBは、一C(O)O一(エステル

(式中、RI、RII、RI2、RI4、Xは上記に同じ、R 15 は、直接結合、-C (O) O- (エステル基)、-C (O) - (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニ

【請求項8】請求項6または7の方法により、片末端に アルケニル基、他の末端に一般式1で示される構造を有 する (メタ) アクリル系重合体を製造し、さらに一般式 った官能基を合計 2個以上有する化合物を用いて、ハロ ゲン末端どうしをカップリングすることを特徴とする、 宋端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体

【簡求項9】 一般式1のハロゲン末端どうしのカップリ ング反応を、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン 酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫 化物からなる群より選ばれる化合物を用いて行うことを 特徴とする精業項B配載の製造方法。

【請求項10】(A)請求項1~9のいずれかの方法で 50 として用いる重合方法によって一般式1で示す(メタ)

Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【請求項2】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スル ホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10 ・族、または11族元紫を中心金属とする金属錯体を触媒 として用いる重合方法によって一般式1で示す末端構造 を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、 **适合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのア** ルケニル基を併せ持つ化合物を反応させることを特徴と する、額求項1配載の製造方法。

【請求項3】 重合性のアルケニル基とそれ以外の少なく とも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物が一般式2で 示される化合物である請求項2記載の製造方法。

アクリル系単合体に、アルケニル基を有する有機金属化 合物を反応させることを特徴とする請求項 1 記載の製造 方法。

【請求項5】アルケニル基を有する有機金属化合物が一 般式3で示される有機錫化合物であることを特徴とする 請求項4記載の製造方法。

(R¹⁰) 3 (3)

ロゲン化物であることを特徴とする請求項1~5記載の

【請求項7】アルケニル基を有するハロゲン化物が一般 式4、または5で示される化合物である請求項6記載の 製造方法。

 $R^{11}R^{12}C(X)-R^{13}-R^{14}-C(R^{1})=CH_{2}$ (4)

基)、-C(O)-(ケト基)、またはo-、m-、p ーフェニレン基、Rドは直接結合、または炭素数1~2 ール基、またはアラルキル基、または他端において相互 30 0の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでい ても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

 $H_2 C = C (R^1) - R^{14} - C (R^{11}) (X) - R^{16} - R^{12}$ (5)

得られる末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル 系盤合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物、を含有す る硬化性組成物。

【請求項11】(A)成分の末端にアルケニル基を有す る(メタ)アクリル系重合体の分子量が500~500 00の範囲にある請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化ス 1のハロゲンを置換することのできる、同一または異な 40 ルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10 族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒 として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示 す末端構造を有する (メタ) アクリル系重合体のハロゲ ンを、架橋性シリル基含有置換基に変換することを特徴 とする、宋端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリ ル系量合体の製造方法。

> 【請求項13】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化ス ルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10 族、または11族元素を中心金属とする金属鉛体を触媒

(3)

特限平09-272714

アクリル系黄合体を製造し、さらに、重合性のアルケニ ル基と架構性シリル基を併せ持つ化合物を反応させるこ

H2 C = C(R°) — R° — R° — [S -a(Y)a (6) :よびR⁶は、一般式2におけるR³、

(式中、R³、R¹およびR⁵は、一般式2におけるR³、R¹、R⁵に同じ、R¹®およびR¹1は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')) \$SiO-(R'は炭素数1~20の1師の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹®またはR¹7が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yば水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なって

【請求項14】 重合性のアルケニル基と架橋性シリル基 を併せ持つ化合物が、一般式6で示される化合物である 請求項13記載の製造方法。

```
(R") 2-5 (Y) 60] a-S1 (R") 3
```

いてもよい。aは0、1.2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする。)

10 【請求項15】開始剤である有機ハロゲン化物、または ハロゲン化スルホニル化合物が架機性シリル基を有する ハロゲン化物である請求項12~14記載の製造方法。 【請求項16】架機性シリル基を有する有機ハロゲン化 物が一般式7または8で示される化合物である請求項1 5記載の製造方法。

```
R<sup>11</sup> R<sup>12</sup> C (X) -R<sup>13</sup> -R<sup>14</sup> -C (H) (R<sup>1</sup>) CH<sub>2</sub>- [Si (R<sup>16</sup>) 2-b (Y) bO] a ~Si (R<sup>17</sup>) 3-a (Y) a (7)
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、 a、b、m、X、Yは上記に同じ)
(R<sup>17</sup>) 3-a (Y) a Si - [OSi (R<sup>16</sup>) 2-b (Y) b] a - CH<sub>2</sub>-C (H) (R<sup>1</sup>) -R<sup>14</sup> -C (R<sup>11</sup>) (X) -R<sup>15</sup> -R<sup>12</sup> (8)
```

(武中、R1、R11、R12、R14、R15、R16、R15、 a、b、m、X、Yは上記に同じ)

【簡求項17】請求項15または16の方法により、片末端に架橋性シリル基、他の末端に一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに一般式1のハロゲンを置換することのできる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングすることを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系質合体の製造方法。

【請求項18】一般式1のハロゲン末端どうしのカップリング反応を、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリテオール、およびそれらの塩、アルカリ金属破化物からなる群より退ばれる化合物を用いて行うことを特徴とする請求項17記載の製造方法。

【請求項19】請求項1~9のいずれかの方法により得られる末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系 重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシランを付加 させることを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有す る(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項20】請求項12~19記載のいずれかの方法により得られる、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物。 【請求項21】末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の分子量が500~5000の範囲にある誘求項20記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の厲する技術分野】本発明は、末端に官能基、具のは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重体的には、アルケニル基あるいは架橋性シリル基を有す 50 体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候

る (メタ) アクリル系重合体の製造方法、ならびに、該 重合体を用いた硬化性組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】末端に官能基を有する重合体は、そのもの単独、あるいは適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。中でも末端にアルケニル基、あるいは架橋性シリル基を有する重合体はそれらの代表例である。末端にアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。また、架橋性シリル基を末端に有する重合体は、適当な結合触媒の存在下、湿分を吸収することにより硬化物を与える

【0003】このような、アルケニル基あるいは架橋性シリル基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水栗添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】上に例示した、イオン 重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合 で得られるピニル系の重合体で末端に官能勘を有するも のは、まだほとんど実用化されていない。ピニル系重合 体の中でも、(メタ)アクリル系乗合体は、高い耐候 (4)

特開平09-272714

5

性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水染 系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られな い特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を 側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されてい る。

【〇〇〇5】アルケニル基あるいは架橋性シリル基を分子鎮末端に有する(メタ)アクリル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

【0006】特開平5-255415号公報には、連鎖 移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、 両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合 体の合成法が、また、特開平5-262808号公報に は、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両 末端にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系重合 体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して 両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合 体の合成法が開示されているが、これらの方法で両末端 に確実にアルケニル基を導入することは容易ではない。 一方、特開昭59-168014号公報には運鎖移動剤 として、架橋性シリル基を有するジスルフィド化合物を 用いた両末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリ ル系重合体の製造法が、また、特開昭61-13320 1号公報には架橋性シリル基を有するヒドロシラン、ハ ロゲン化シランを用いることによる、両末端に架橋性シ リル基を有する(メタ)アクリル系質合体の製造法が開 示されているが、これらの方法においても、両末端に確 実に架橋性シリル基を導入することは困難であり、満足 な特性を有する硬化物を得ることはできない。末端に確 実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使 用しなければならず、製造工程上問題である。

【0007】従って、本発明においては、末端にアルケニル基あるいは架橋性シリル基を、従来の方法に比較して高い比率で有する(メタ)アクリル系重合体の製造法ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供することを課題とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記課題のうち、末端に アルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、有 機パロゲン化物、またはパロゲン化スルホニル化合物を 開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族 元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる貫合 方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有す る(メタ)アクリル系置合体のパロゲンをアルケニル基 含有置換基に変換することにより得られる。

 $-CH_2-C$ (R1) (CO2 R2) (X) (1) 基を有する(メタ) アクリバ (式中、R1は水衆またはメチル基、R2は炭素数が1~ 50 として用いることができる。

20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 Xは塩素、臭茶、またはヨウ素)

このような製造法の具体例としては、有機ハロゲン化 物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期 律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金 **岡とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって** 一般式1で示す構造を有する(メタ)アクリル系重合体 を製造し、さらに、重合性のアルケニル基とそれ以外の 少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物を反応 させる方法、あるいは、一般式1で示す末端構造を有す る (メタ) アクリル系重合体に、アルケニル基を有する 有機金属化合物を反応させる方法、等が挙げられる。ま た、アルケニル基を有するハロゲン化物、またはハロゲ ン化スルホニル化合物を開始剤として用いて、片末端に アルケニル基を有し、他の末端に式1の構造を有する (メタ) アクリル系の重合体を製造し、その末端のハロ ゲンをアルケニル基含有置換基に変換することによって も、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重 合体を得ることができる。

【0009】このような方法で得られる、末端にアルケ ニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、(A)末 端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系質合体、 および (B) ヒドロシリル基含有化合物、を含有する硬 化性組成物に用いられる。末端に架橋性シリル基を有す る (メタ) アクリル系重合体は、有機ハロゲン化物、ま たはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第 8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とす る金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られ る、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル 系

重合体のハロゲンを、架橋性シリル基含有置換基に変 換することにより製造することができる。このような製 造法の具体例としては、有機ハロゲン化物、またはハロ ゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9 族、10族、または11族元衆を中心金属とする金属錯 体を触媒として用いる蛍合方法によって一般式1で示す 末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、 さらに、重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ 持つ化合物を反応させる方法が挙げられる。また、架橋 性シリル基を有するハロゲン化物を開始剤として用い て、片末端に架構性シリル基を有し、他の末端に式1で

て、 斤米端に来橋性シリル為を有し、他の米端によりで 示される構造を有する (メタ) アクリル系重合体を製造 し、さらにその末端のハロゲンを架橋性シリル基合有低 換基に変換することによっても得るとができる。

【〇〇10】また、末端に架橋性シリル基を有する (メタ) アクリル系重合体は、末端にアルケニル基を有する (メタ) アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有する ヒドロシランを付加させることによっても製造すること ができる。このようにして得られる末端に架橋性シリル 基を有する (メタ) アクリル系重合体は、硬化性組成物 として用いることができる。

(5)

特爾平09-272714

7

【0011】また、本発明で得られる末端に架橋性の官能基を有する(メタ)アクリル系重合体は、分子量分布が狭いという特徴も有する。

[0012]

【発明の実施の形態】まず、末端にアルケニル基を有する (メタ) アクリル系重合体の製造法は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有する (メタ) アクリル系重合体のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換することを特徴とする。

- CH₂ - C (R¹) (CO₂ R²) (X) (1) (式中、R¹は水楽またはメチル基、R²は炭素数が1~ 20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

末端にハロゲンを有する (メタ) アクリル系重合体の製造法としては例えば、ハロゲン化物を連鎖移動剤 (テローゲン) として用いる重合において、四塩化炭素や四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等を用いる方法が利用されてきた。しかしこの方法では両末端に確実にハロゲンを導入することは困難である。

【0013】この方法に対し、最近精力的に研究されているリピングラジカル重合を用いると、末端にハロゲンが高い比率で導入される(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995. 117. 5614. Macromolecules 1995. 28. 7901. Science 1996. 272. 866. あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995. 28. 1721を30を照)。これらの方法はラジカル重合でありながら重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い(Mw/Mn=1.1~1.5)重合体が得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0014】このリビングラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤 40として用いられる。触媒としては、周期律衰第8族、9族、10族、または11族元素を中心金國とする金國錯体が用いられる。金風種としては特に1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一鍋、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2、2'ービビリジル、およびその誘導体、1、10ーフェナントロリン、およびその誘導体等の配位子が添加される。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリ 50

フェニルホスフィン錯体(RuCl2 (PPha) a) も 触媒として好適である。この触媒を使用するときは、そ の活性を高めるためにトリアルコキシアルミニウム等の アルミニウム化合物が添加される。さらに、二価の塩化 鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体 (FeCl 2 (PPha) a) も触媒として好適である。

【0015】この異合法を用いて架橋性の(メタ)アクリル系取合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が

10 開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、 oー, mー, pーXCH2ーC6H4ーCH2 X、oー, m ー, pーCH3C(H)(X)ーC6H4ーC(H) (X) CH3、oー, mー, pー(CH3)2C(X)ー C6H4ーC(X)(CH3)2、

(ただし、上の化学式中、Ce H4はフェニレン基、Xは 塩森、臭素、またはヨウ森)

 RO_2C-C (H) (X) - (CH₂) n-C (H) (X) -CO₂R, RO₂C-C (CH₃) (X) - (CH₂) n-C (CH₃) (X) -CO₂R, RC (O) -C (H) (X) - (CH₂) n-C (H) (X) -C (O) R, RC (O) -C (CH₃) (X) - (CH₂) n-C

(CH3) (X) -C(O) R、 (式中、Rは炭菜数1~20のアルキル基、アリール 基、またはアラルキル基、nは0~20の整数、Xは塩

※、泉東、またはヨウ素)
 X CH2 C (O) CH2 X、CH3 C (H) (X) C
 (O) C (H) (X) CH3 (CH3) (C) (X) C

(O) C (H) (X) CH₃ (CH₃) 2C (X) C (O) C (X) (CH₃) 2 C₅ H₅C (H) (X) – (CH₂) n-C (H) (X) G₅ H₅

30 (上の式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nはO~ 20の整数)

XCH2 GO2 - (CH2) n-OCOCH2 X, CH3 C (H) (X) GO2 - (GH2) n-OGOC (H) (X) CH3, (GH3) 2C (X) GO2 - (CH2) n-OGOC (X) (GH3) 2,

(上の式中、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の 整数)

XGH2G (O) G (O) GH2X, GH3G (H)
(X) G (O) G (O) G (H) (X) GH3, (G

40 H3) 2G (X) G (O) G (O) G (X) (GH3) 2,

o-, m-, p-XGH2GO2-G6H4-OGOGH2
X, o-, m-, p-GH3G (H) (X) GO2-G6
H4-OGOG (H) (X) GH3, o-, m-, p(GH3) 2G (X) GO2-G6H4-OGOG (X)
(GH3) 2, o-, m-, p-XSO2-C6H4-SO2

(上の式中、Xは塩素、臭菜、またはヨウ素) 等が挙げられる。

Oーフェナントロリン、およびその誘導体等の配位子が 【OO16】この重合において用いられる(メタ)アク 添加される。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリ 50 リル系のモノマーとしては特に制約はなく、各種のもの (6)

10

特開平09-272714

を用いることができる。例示するならば、(メタ)アク リル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)ア クリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロ ピル、(メタ) アクリル酸ーnーブチル、(メタ) アク リル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ーtortーブ チル、 (メタ) アクリル酸ーnーペンチル、(メタ)ア クリル酸-n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘ キシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ) アクリル酸ーnーオクチル、(メタ)アクリル酸ー2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メ タ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイ ル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸 -2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メト キシブチル、 (メタ) アクリル酸ー2ーヒドロキシエチ ル、(メタ) アクリル酸ー2ーヒドロキシプロビル等で ある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用い てもかまわない。また、必要に応じてスチレンやαーメ チルスチレン、アクリロニトリル等の他のビニル系モノ マーを共宜合させることはなんら差し支えない。

【〇〇17】 単合は無溶剤または各種の溶剤中で行うこ とができる。また、重合は室温~200℃の範囲で行う ことができ、好ましくは50~150℃である。末端に アルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、上 記の重合で得られる、宋端にハロゲンを有する(メタ) アクリル系置合体のハロゲンを変換することによって得 ることができる。

【OD18】そのような方法として、まず、上配の集合 により、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アク リル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基 30

 $H_2 C = C (R^3) - R^4 - R^5 - C (R^6) = CH_2 (2)$

(式中、R3、R8は水漿またはメチル、R4は一C (0) ロー (エステル基)、またはロー、mー、pーフ ェニレン基、R5は直接結合、または炭素数1~20の 2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても よい。) で示される化合物が挙げられる。R がエステ ル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、R4がフ ェニレン基のものはスチレン系の化合物である。一般式 2におけるR5としては、メチレン、エチレン、プロピ レン等のアルキレン基、oー、mー、pーフェニレン 基、ペンジル基等のアラルキル基、-CH2 CH2-O-CH2 ーやーOーCH2 ー等のエーテル結合を含むアルキ レン基等が例示される。

【0021】これらの中でも、入手が容易であるという 点から、

 $H_2 C=C (H) C (O) O (GH_2) n-CH=GH_2$ H2 C=C (CH3) C (O) O (CH2) n-CH=CH

(上記の各式において、nは0~20の整数)

とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ 化合物を第2のモノマーとして反応させる方法が挙げら れる。上記の重合では、重合末端は重合活性を保持して おり、新たにビニル系モノマーを添加すれば、再び重合 が進行する。従って、重合性のアルケニル基とそれ以外 の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つビニル系モ ノマーを添加すれば、重合活性なアルケニル基部分にラ ジカル付加反応が起こり、他のアルケニル基は未反応の まま残って、末端にアルケニル基を有する(メタ)アク リル系重合体が得られるわけである。このような第2の モノマーは、第1の重合が終了して重合体を単離してか ら、触媒とともに添加して新たに反応させてもよいし、 重合の途中で(in-situ)添加して反応させても よい。後者の場合、第1の重合のモノマー転化率は高い ほどよく、好ましくは80%以上である。80%以下で あると、アルケニル基が分子末端ではなく、側鎖に分布 し、硬化物の機械特性を損なうことになる。

10

【0019】この際、このような単合性のアルケニル基 とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ 化合物は、重合末端の数(リビング重合であるので、開 始剤の開始点の数にほぼ等しい)と等しい量を添加すれ は、原理的にすべての末端に一つずつのアルケニル基が 導入されることになるが、全末端にアルケニル基を確実 に導入するためには、過剰量、具体的には、末端の数に 対し、1~5倍用いるのがよい。5倍より多く用いると **重合体の末端に高密度でアルケニル基が導入されること** 「になり、硬化物物性上好ましくない。

【0020】重合性のアルケニル基とそれ以外の少なく とも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物としては特に 制限はないが、例えば、一般式2

* CH=CH2, H2C=C (CH3) C (O) O (C H2) n-O- (CH2) s CH=CH2.

(上記の各式において、nは1~20の登数、mは0~ 20の整数)

o-. m-, p-ジビニルベンゼン、o-, m-, p-H2 C=CH-C6 H4-CH2 CH=CH2. o-. m -1 p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂-C (CH₃) = CH2, o-, m-, p-H2C=CH-C6H4-CH2 CH2 CH=CH2, o-, m-, p-H2 C=CH-C6 H4-OCH2CH=CH2, o-, m-, p-H2C=C $H-G_6H_4-OCH_2-C$ (CH3) = CH2, o-, m -, p-H2C=CH-C6H4-OCH2CH2CH=C H2 o-, m-, p-H2 G=C (CH3) -C8 H4-C $(CH_3) = CH_2$, o-, m-, p-H₂C=C (C H3) -G8H4-CH2CH=CH2, o-, m-, p- $H_2 C = C (CH_3) - C_6H_4 - CH_2 C (CH_3) = CH$ 2, 0-, m-, p-H2 G=C (CH3) -C8 H4-C H2 CH2 CH= CH2, p-, m-, p-H2 C=C (C $H_2 G=C (H) C (O) O (CH_2)_n-O-(CH_2) 50 H_3)-C_6 H_4-O CH_2 CH=CH_2, o-, m-, p$

(7)

特開平09-272714

11

-H2 C=C (CH3) -C6H4-OCH2-C (CH3) =CH2, o-, m-, p-H2C=C (CH3) -CsH 4-OCH2 CH2 CH=CH2

(ただし、上記化学式中、C®H4はフェニレン基を示 す。)

が好ましい。

【0022】末端にアルケニル基を導入する方法として は、このほかに、式1で示される末端にハロゲンを有す る重合体に対し、アルケニル基を有する各種の有機金属 化合物を作用させて、ハロゲンを直接置換する方法を用 10

(式中、R7、R8、R9は水森、または炭素数1~10 のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基で互い に同じでも異なっていてもよい。RIDは、炭素数1~1 0のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基) 式3の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリ ブチル鍉、アリルトリメチル鍉、アリルトリ(nーオク チル) 錫、アリルトリ (シクロヘキシル) 錫等が例示さ れる。一般式3で示されるアルケニル基含有有機錫化合 物は、一般式1の末端ハロゲンとラジカル機構で反応す 20 るので、(メタ)アクリル系モノマーの重合途中で添加 してもよいし、一般式1の末端構造を有する(メタ)ア クリル系領合体を一旦単離してからあらためて反応させ てもよい、後者の場合、反応は加熱のみによっても進行 するが、反応を促進させるためにアゾピスイソプチロニ トリル等のラジカル開始剤を加えてもよい。

【0024】アルケニル基を有する有機網化合物として は、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソ プロペニル倒リチウム等が例示される。末端ハロゲン基 のアルケニル基への変換方法としては、さらに、ハロゲ 30 ンを末端に有する(メタ)アクリル系重合体に対し、金 **岡嵐体あるいは有機金属化合物を作用させてハロゲンを** メタル化し、しかる後に、アルケニル基を有する水電子 化合物と反応させる方法を用いることも可能である。

【0025】金鳳単体としては、リチウム、ナトリウ ム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシ ウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛等が拳 げられる。これらのうち、メタル化された部分(エノレ -トアニオン)が他のエステル基を攻撃したり転移する ような顧反応が起こりにくいという点から亜鉛が特に好 40 ましい。有機金属化合物の具体例としては、有機リチウ ム、有機ナトリウム、有機カリウム、Grignard 反応剤等の有機マグネシウム、有機アルミニウム、有機 亜鉛化合物等が挙げられる。ハロゲンを効率的にメタル 化させるためには、有機リチウム、有機マグネシウムを 用いるのが好ましい。

【0026】アルケニル基を有する求電子化合物として は各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲ ンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基合 有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、ア 50 する(メタ)アクリル系重合体の末端をヒドロキシル基

いることもできる。このような有機金属化合物として は、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有 機マグネシウム、有機錫、有機亜鉛、有機飼等が挙げら れる。特に式1のハロゲンと選択的に反応し、カルボニ ル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合 物が好ましい。

【0023】アルケニル基を有する有機錫化合物として は、特に制限はないが、一般式3で示される化合物が好 ましい。

 $H_2C=C(R^7)C(R^8)(R^9)Sn(R^{10})$ 3 (3)

ルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル 基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハ ロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル 基合有化合物を用いると、主領にヘテロ原子が導入され ず、(メタ)アクリル系章合体の本来の特徴である耐候 性が失われないので好ましい。

【0027】このような脱離基含有アルケニル化合物の 中でも、反応性が高いという理由で、塩化ビニル、臭化 ピニル、ヨウ化ビニル、塩化イソプロペニル、臭化イソ プロペニル、ヨウ化イソプロペニル、塩化アリル、臭化 アリル、ヨウ化アリル、3-クロロー1-ブテン、3-プロモー1ープテン、3ーヨードー1ープテン、3ーク ロロー2ーメチルー1ープロペン、3ープロモー2ーメ チルー1ープロペン、3ーヨードー2ーメチルー1ープ ロペン、アリルアセテート、3ーアセトキシー1ープテ ン、3-アセトキシ-2-メチル-1-プロペン、塩化 ー4ービニルベンジル、塩化ー4ーアリルベンジル、臭 化-4-ビニルベンジル、臭化-4-アリルベンジルが 好ましく、さらに入手が容易であるという点で塩化アリ ル、臭化アリル、ヨウ化アリル、アリルアセテートが特 に好ましい。

【0028】式1の末端のハロゲンに対し、金属単体ま たは有機会は化合物を作用させてメダル化し、 さらにア ルケニル基合有求電子化合物を反応させることを特徴と する、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系 重合体の製造方法において、好ましい反応剤の組み合わ せは、金属として亜鉛を用い、水電子化合物として上記 のような、脱離基を有するアルケニル基含有化合物を使 用することである。この反応をより円滑に進めるために 各種の触媒を使用することができる。そのような触媒と しては、例えば、一価の銅化合物(例えば塩化銅、臭化 鋼)、二価の銅化合物(例えば鋼アセチルアセトナー ト)、O価のNi化合物(例えば、テトラキストリフェ ニルホスフィンニッケル:Ni(PPh3)4)、0価の Pd化合物(例えば、テトラキストリフェニルホスフィ ンパラジウム:Pd (PPhs) 4) 等である。

【0029】末端にアルケニル基を導入する方法とし て、さらに、一般式1に示すような末端にハロゲンを有

特開平09-272714

(8)

含有置換基に変換し、しかる後に、ヒドロキシル基の反 応性を利用する方法が挙げられる。末端をヒドロキシル 基含有質換基に変換する方法としては各種の反応を利用 することが出来る。例えば、上記の重合法によって一般 式1で示す末端を有する(メタ)アクリル系重合体を製 造し、さらに重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ 化合物を第2のモノマーとして反応させる方法、一般式 1 で示すハロゲン末端を有する(メタ)アクリル系重合 体に対し、金属単体または有機金属化合物を作用させて ハロゲンをメタル化し、アルデヒドあるいはケトン等の カルボニル化合物と反応させる方法、ハロゲンを水酸化 ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸 化物で直接置換する方法、ハロゲンをポリアルコールで 置換する方法等である。

【0030】末端にヒドロキシル基を導入する方法とし てはこの他に、水酸基を有するハロゲン化物を開始剤、 園期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中 心金属とする金属錯体を触媒として用いる箕合により、 片末端に水酸基を有し他の末端に式1で示すハロゲンを 有する (メタ) アクリル系重合体を製造し、しかる後 に、ハロゲン末端を上述した方法で水酸基含有置換基に 変換する方法、さらにそれらハロゲンを置換することが できる同一または異なった官能基を合計2個以上有する 化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングす る方法が挙げられる。

(式中、R1は水素、またはメテル基、R11、R12は水 森、または、炭菜数1~20の1面のアルキル基、アリ ール基、またはアラルキル、または他端において相互に 連結したもの、RIIは、-C(O)O-(エステル 基)、-C(O)-(ケト基)、またはo-, m-, p ーフェニレン基、R H は直接結合、または炭素数 1~2 0の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでい ても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素) これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカル ボニル基あるいはフェニル基と結合しており、炭素一ハ

【0034】 置換基R11、R12の具体例としては、水 器、メチル基、エチル基、n-プロビル基、イソプロビ ル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げ 40 られる。RII とRII は他端において連結して環状骨格を 形成していてもよく、そのような場合、一R 11 ーR12 ー は例えば、-CH2CH2-、-CH2CH2CH2-、-CH2 CH2 CH2 CH2 -. - CH2 CH2 CH2 CH2 CH 2-、等が例示される。

ロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0035】一般式4で示される、アルケニル基を有す る有機ハロゲン化物の具体例としては、

XCH2C (O) O (CH2) n CH=CH2, H3CC (H) (X) C (O) O (CH2) $_{B}$ CH=CH2. (H3

【0031】このようにして得られた末端に水酸基を有 する (メタ) アクリル系量合体にアルケニル基を導入す る方法としては、例えば、塩化アリルのようなアルケニ ル基含有ハロゲン化物とナトリウムメトキシドのような 塩基を作用させる方法、アリルイソシアネート等のアル ケニル基含有イソシアネート化合物を作用させる方法、

(メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有 酸ハロゲン化物をビリジン等の塩基の存在下に反応させ る方法、(メタ) アグリル酸のようなアルケニル基含有 カルポン酸を脱水縮合触媒の存在下に反応させる方法等 が挙げられる。

【〇〇32】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スル ホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10 族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒 として用いる (メタ) アクリル系重合体の製造法におい て、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハ ロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いれば、開 始末端にアルケニル基を有し、停止末端が式1の構造を 有する (メタ) アクリル系質合体が得られる。このよう にして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニ ル基合有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を 有する (メタ) アクリル系量合体を得ることができる。 【0033】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物と しては特に制限はないが、例えば、一般式4に示す構造 を有するものが例示される。

 $R^{11}R^{12}G(X) - R^{13} - R^{14} - G(R^{1}) = GH_{2}(4)$ 3 CH2 C (H) (X) C (O) O (CH2) n CH=CH

[0036]

[4k.1] 30

【0037】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、 または3ウ素、nは0~20の整数) XCH2 C (O) O (CH2) nO (CH2) nCH=C H2, H3CC (H) (X) C (O) O (CH2) nO (C H2) mCH=CH2, (H3 C) 2 C (X) C (O) O (CH2) nO (CH2) mCH=CH2, CH3 CH2 C (H) (X) C (O) O (CH2) nO (CH2) n CH= CH2.

[0038]

[化2]

【OO39】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、 C) 2 C (X) C (O) O (CH2) n CH=CH2、CH 50 またはヨウ素、n は1~20の整数、mは0~20の整 887 Y

(9)

特期平09-272714

o, m, p-XCH2-C6H4- (CH2) n-CH=C H2, o, m, p-CH3C(H). (X) -CeH4-(C H2) n-CH=CH2, o, m, p-CH3CH2C (H) $(X) - G_8H_4 - (GH_2)_n - GH = GH_2$ (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 衆、nは0~20の整数) o, m, p-XCH2-C6H4- (CH2) s-O- (C H_2) *-CH=CH2. o, m. p-CH3C (H) $(X) - C_8H_4 - (CH_2)_n - O - (CH_2)_n - CH = 10$ CH2, o, m, p-CH3 CH2 C (H) (X) -C8 H 4- (CH2) n-O- (CH2) n CH=CH2 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 索、nは1~20の整数、mは0~20の整数) o, m, p-XCH2-C4H4-O- (CH2) n-CH =CH2, o, m, p-CH3C(H)(X)-C6H4-

15

(式中、R1、R11、R12、R14、Xは上記に同じ、R 15 は、直接結合、-C(O)O-(エステル基)、-C (O) - (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニ 20 レン基を表す)

R14 は直接結合、または炭素数1~20の2面の有機基

(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い) である が、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭 条にピニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物で ある。この場合は、隣接ビニル基によって炭素ーハロゲ ン結合が活性化されているので、R15 としてC(O)O 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接 結合であってもよい。RHが直接結合でない場合は、炭 素ーハロゲン結合を活性化するために、R15 としてはC 30 (O) O基、C (O) 基、フェニレン基が好ましい。式 5の化合物を具体的に例示するならば、 CH2=CHCH2 X, CH2=C (CH3) CH2 X, C H2 = CHC (H) (X) CH3, CH2 = C (CH3) C (H) (X) CH3, CH2=CHC (X) (CH3) 2, CH2=CHC (H) (X) C2H5, CH2=CHC (H) (X) GH (GH3) 2, GH2=GHG (H)

 $CH_2 = CHCH_2C(H)(X) - CO_2R, CH_2 = C40$ H(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R, CH₂=GH(CH2) 3 C (H) (X) - CO2 R, CH2 = CH (C H2) BC (H) (X) -CO2R, CH2=CHCH2C (H) (X) $-C_6H_5$, $CH_2=CH$ (CH_2) $_2C$

(X) C6H5, CH2=CHC (H) (X) CH2C

(H) (X) →C\$H\$, CH2=CH (CH2) 3C

(H) (X) -G8H5,

8 H5.

(上記の各式において、Xは塩素、臭茶、またはヨウ 素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、ア ラルキル基) 等を挙げることができる。

O- (GH2) n-CH=CH2, o, m, p-CH3CH 2 C (H) (X) -C6H4-O- (CH2) n-CH=C H2.

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 景、nは0~20の整数)

o, m, p-XCH2-C8H4-O- (CH2) n-O-(CH2) n-CH=CH2,

o, m, p-CH3C (H) (X) -C6H4-O- (C H2) n-O- (CH2) n-CH=CH2, o, m. p-CH3 CH2 C (H) (X) -G8 H4-O- (CH2) n-O- (CH2) a-CH=CH2,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ 素、nは1~20の整数、mは0~20の整数) アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに 一般式5で示される化合物が挙げられる。

$H_2 C = C \cdot (R^1) - R^{14} - C \cdot (R^{11}) \cdot (X) - R^{15} - R^{12}$ (5)

【0040】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニ ル化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH2=CH- (CH2) a-C8H4-SO2 X, o-, m-, p-GH2=GH- (CH2) n-0-C8 H4-S O2 X .

(上記の各式において、Xは塩素、臭菜、またはヨウ 素、nは0~20の整数) 等である。

【0041】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、 またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律姿 第8族、9族、10族、または11族元衆を中心金属と する金属鏡体を触媒として用いる贯合方法によって(メ タ) アクリル系のモノマーを貫合すると、片末端にアル ケニル基を有し、他の末端には式1で示される構造を有 する (メタ) アクリル系重合体が得られる。式1のハロ ゲン含有末端を、アルケニル基含有置換基に変換すれ ば、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系 重合体が得られる。そのような変換方法としては特に制 限はなく、これまでに述べた方法をすべて用いることが 可能である。

【0042】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、 またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用い ると、片末端がアルケニル基、他の末端が式1で示され るハロゲン末端である重合体が得られるが、この重合体 の式1のハロゲンを置換できる、同一または異なった官 能基を合計 2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末 端どうしをカップリングさせることによっても、末端に アルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を得る ことができる。

【0043】式1で示される末端ハロゲンを登換でき る、同一または異なった官能基を合計2個以上有するも のとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミ 50 ン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの

(10)

特開平09-272714

17

塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これらの化合物 を具体的に例示するならば、エチレングリコール、1. 2ープロパンジオール、1.3ープロパンジオール、2 ーメチルー1、3ープロパンジオール、2、2ージメチ ルー1、3ープロパンジオール、1、4ープタンジオー ル、1、3ープタンジオール、1、2ープタンジオー ル、2、3ープタンジオール、ピナコール、1、5ーペ ンタンジオール、1、4ーペンタンジオール、2、4ー ペンタンジオール、1、6ーヘキサンジオール、1、7 ーヘプタンジオール、1、8-オクタンジオール、1、 9-ノナンジオール、1、10-デカンジオール、1、 12-ドデカンジオール、1、2-シクロペンタンジオ ール、1、3ーシクロペンタンジオール、1、2ーシク ロヘキサンジオール、1、3-シクロヘキサンジオー ル、1、4ーシクロヘキサンジオール、グリセロール、 1、2、4ーブタントリオール、カテコール、レゾルシ ノール、ヒドロキノン、1、2ージヒドロキシナフタレ ン、1、3ージヒドロキシナフタレン、1、5ージヒド ロキシナフタレン、2、6ージヒドロキシナフタレン、 2、2'-ピフェノール、4、4'-ピフェノール、ピ ス (4ーヒドロキシフェニル) メタン、4: 4' ーイソ プロピリデンフェノール、3、3'ー(エチレンジオキ シ) ジフェノール、α. α' ージヒドロキシーρーキシ レン、1、1、1ートリス(4ーヒドロキシフェニル) エタン、ピロガロール、1、2、4ーペンゼントリオー ル、および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩、 エチレンジアミン、1、3ージアミノプロパン、1、2 ージアミノプロパン、1、4ージアミノブタン、1、2 ージアミノー2ーメチルプロパン、1、5ージアミノペ ンタン、2, 2ージメチルー1, 3ープロパンジアミ ン、1、6ーヘキサンジアミン、1、7ーヘブタンジア ミン、1、8ーオクタンジアミン、1、9ージアミノノ ナン、1、10-ジアミノデカン、1、12-ジアミノ ドデカン、4、4'ーメチレンピス(シクロヘキシルア ミン)、1,2ージアミノシクロヘキサン、1,3ージ アミノシクロヘキサン、1、4ージアミノシクロヘキサ ン、1、2ーフェニレンジアミン、1、3ーフェニレン ジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、α, α' ージ アミノーpーキシレン、および上配ポリアミン化合物の アルカリ金鳳塩、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン 酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グ ルタル酸、アジピン酸、1. 7ーヘプタンジカルボン 酸、1、8-オクタンジカルボン酸、1、9-ノナンジ カルボン酸、1、10-デカンジカルボン酸、1、11 ーウンデカンジカルボン酸、1、12ードデカンジカル

18 ボン酸、1、2-シクロペンタンジカルボン酸、1、2 ーシクロヘキサンジカルボン酸、1、3-シクロヘキサ ンジカルボン酸、1. 4-シクロヘキサンジカルボン 酸、1.3、5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタ ル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1.2.3ーベン ゼントリカルボン酸、1,2,4,5ーペンゼンテトラ カルボン酸、および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属 塩、1、2-エタンジチオール、1、3-プロパンジチ オール、1、4ーブタンジチオール、2、3ープタンジ チオール、1、5ーペンタンジチオール、1、6ーヘキ サンジチオール、1、7-ヘプタンジチオール、1.8 ーオクタンジチオール、1、9-ノナンジチオール、2 ーメルカプトエチルエーテル、ρーキシレンーα. α' -ジチオール、1,2ーベンゼンジチオール、1.3ー ベンゼンジチオール、1、4ーベンゼンジチオール、お よび、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩、硫化 リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、等である。 【〇〇44】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカル ポン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進さ せるために、塩基性化合物が併用され、その具体例とし ては、リチウム、ナトリウム、カリウム、炭酸ナトリウ ム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメ トキシド、カリウムメトキシド、tortーブトキシナ トリウム、tertープトキシカリウム、水楽化ナトリ

【0045】上記の各種の方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主剤とする硬化性組成物にすることができる。この硬化性組成物は、(A)上記のいずれかの方法により得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、および(B)ヒドロシリル基合有化合物、を含有する硬化性組成物である。

ウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0046】(A)成分の末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いても良い。(A)成分の分子量としては特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。500以下であると、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、5000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0047】(B) 成分のヒドロシリル基含有化合物と しては特に制限はなく、各種のものを用いることができ る。すなわち、一般式9または10で褒される鎖状ポリ シロキサン

 $R^{18}_{3}SiO-[Si(R^{18})_{2}O]_{a}-[Si(H)(R^{19})_{0}O]_{b}-[Si(R^{19})_{0}(R^{20})_{0}O]_{c}-SiR^{18}_{3}(9)$ $HR^{18}_{2}SiO-[Si(R^{18})_{2}O]_{c}-[Si(H)(R^{19})_{0}O]_{b}-[Si(R^{19})_{0}(R^{20})_{0}O]_{c}-SiR^{18}_{2}H(10)$

(式中R¹⁸ およびR¹⁹ は炭素数 1~6のアルキル基、ま 50 たは、フェニル基、R²⁰ は炭素数 1~10のアルキル基

(11)

特開平09-272714

19

またはアラルキル基、 a は $0 \le a \le 100$ 、 b は $2 \le b$ ≤ 100 、 c は $0 \le c \le 100$ の整数を示す)、一般式 11で変される環状シロキサン

[0048]

[作3]

$$\frac{1}{100}$$
 $\frac{1}{100}$
 $\frac{1}{100}$
 $\frac{1}{100}$
 $\frac{1}{100}$
 $\frac{1}{100}$
 $\frac{1}{100}$
 $\frac{1}{100}$
 $\frac{1}{100}$

ルキル基、または、フェニル基、R²³ は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基またはアラルキル基、d は $0 \leq d \leq 8$ 、e は $2 \leq e \leq 10$ 、f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を示し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ である)を用いることができる。これらは単独で用いても 2 程以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系低合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式 12、13 で示される類状シロキサンが好ましい。

【OO49】 (式中R²¹ およびR²² は炭素数 1~6のア 10

$$(CH_3) 3SiO - [Si(H)(CH_3)O]_1 - [Si(C_8H_5) 2O]_6 - S$$

i (CH3) 3 (12)

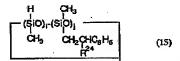
(CH3) 3 SiO- [Si (H) (CH3) O] z- [Si (CH2) [CH2C (

H) (R^{24}) C_6H_5] O] h-Si (CH3) 3 (13)

(式中、R²⁴ は水楽またはメチル基、gは2≤g≤10 0、hは0≤h≤100の整数、C6H5はフェニル基を 示す)

[0050]

(化4)



【0051】(式中、R²⁴ は水器、またはメチル基、i は2≤i≤10、]は0≤j≤8、かつ3≤i+j≤1 0である整数、C6H5はフェニル基)

(B) 成分の少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、式9~15に示し

たヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1、4ーペンタジエン、1、5ーヘキサジエン、1、6ーヘブタジエン、1、9ーデカジエン等の炭化水素系化合物、0、0'ージアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0052】式9~15に示した過剰量のヒドロシリル 基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上 に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下するこ とにより酸化合物を得ることができる。このような化合 物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサン の除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体への相 溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

[0053] [化5] (12)

特開平09-272714

20

【0054】 遺合体 (A) と硬化剤 (B) は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0055】重合体(A)と硬化剤(B)との硬化反応 は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、 反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が 添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、 有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および 選移金鷹触媒が挙げられる。ラジカル開始剤としては特 に制限はなく各種のものを用いることができる。例示す るならば、ジー1ープチルベルオキシド、2、5ージメ チルー2、5ージ(tーブチルベルオキシ)へキサン、 2. 5-ジメチルー2. 5-ジ(tーブチルペルオキ シ) -3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、ヒープチ ルクミルペルオキシド、α, α' ーピス(t-ブチルペ ルオキシ) イソプロビルベンゼンのようなジアルキルペ ルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ロークロロベン 40 ソイルベルオキシド、m-クロロベンゾイルベルオキシ ド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロ イルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安 息香酸ーtープチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジ イソプロピル、過ジ炭酸ジー2ーエチルヘキシルのよう なペルオキシジカーポネート、1、1 ージ(t ープチル ペルオキシ) シクロヘキサン、1、1ージ(tーブチル ベルオキシ) -3、3、5-トリメチルシクロヘキサン のようなペルオキシケタール等が挙げられる。

[0056] また、選移金属触媒としては、例えば、白 50

金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金ーオレフィン錯体、白金(0)ージビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPha)3、RhCl3、RuCl3、IrCl3、FeCl3、AlCl3、PdCl2・H2O、NiCl2、TiCl4等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、

(A) 成分のアルケニル基1molに対し、10⁻¹~1 0⁻³molの範囲で用いるのが良く、好ましくは10⁻³ 1 ~10⁻⁴molの範囲で用いるのがよい。10⁻⁴mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリ ル化触媒は高価であるので10⁻¹mol以上用いないの が好ましい。

【0057】本発明の2成分(A)、(B)、および必要に応じてヒドロシリル化触媒を混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴うことなく、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0℃~200℃、好ましくは30℃~150℃で10秒~24時間硬化するのがよい。特に80℃~150℃の高温では10秒~1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は用いる(A)成分の重合体および(B)成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。本組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、免泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

【〇〇58】本発明の、宋端に架橋性シリル基を有する (メタ) アクリル系置合体は、末端にアルケニル基を有 (13)

特開平09-272714

23

する (メタ) アクリル系質合体の製造法と同様に、有機 ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開 始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元 秦を中心金羅とする金羅錯体を触媒として用いる電合方 法により得られる、一般式1で示す末端にハロゲンを有 する(メタ)アクリル系距合体のハロゲンを変換するこ とによって得ることができる。

【0059】そのような変換方法として、有機ハロゲン・ 化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周 期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心 10 金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によっ て一般式1に示す末端構造を有する(メタ)アクリル系 食合体を製造し、さらに、食合性のアルケニル基と架構 性シリル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反 応させる方法が挙げられる。この方法は、末端にアルケ ニル基を有する(メタ)アクリル系型合体の製造法にお いて例示した方法と同じ原理に基づくものである。この 場合も、第2のモノマーは、第1の重合が終了して重合

-a (Y) a (6)

(式中、R3、R4およびR5は、一般式2におけるR3、 R⁴、R⁵に同じ、R ¹⁶ およびR ¹⁷ は、いずれも炭素数 1 ~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、また は (R') 3SiO- (R'は炭素数1~20の1価の 炭化水紊基であって、3個のR'は同一であってもよ く、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロ キシ基を示し、RB またはRロ が2個以上存在すると き、それらは同一であってもよく、異なっていてもよ い。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以 上存在するときそれらは同一であってもよく、異なって 30 いてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは O. 1. または2を示す。mは0~19の整数である。 ただし、a+mb≥1であることを満足するものとす る。)で示される化合物が挙げられる。R⁴が一C (0) 0- (エステル基) の場合は (メタ) アクリレー ト系の化合物であり、R4がフェニレン基である場合は スチレン系の化合物である。

【0061】上記Yで示される加水分解性基としては、 特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、 ルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、 酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニ ルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り 扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好まし い。 胺加水分解性基や水酸基は 1個のケイ桒原子に 1~ 3個の範囲で結合することができ、a+mb、すなわ ち、加水分解性基の総和は、1~5の範囲が好ましい。 加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結 合するときは、それらは同一であっても、異なっていて もよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、 50

体を単離してから、触媒とともに添加して、新たに反応 させてもよいし、重合の途中で(in-sltu)添加 して反応させてもよい。後者の場合、第1の重合のモノ マー転化率は高いほどよく、好ましくは80%以上であ る。80%以下であると、架橋性シリル基が分子末端で はなく、側鎖に分布し、硬化物の機械特性を損なうこと になる。このような重合性のアルケニル基と架橋性シリ ル基を有する化合物は全末端の数に対し、等量添加すれ ば原理的にすべての末端に架橋性シリル基が導入される が、全末端に架橋性基を確実に導入するためには、過剰 量、具体的には、末端の数に対し、1~5倍用いるのが

【〇〇6〇】このような、重合性のアルケニル基と架橋 性シリル基を併せ有する化合物としては特に制限はない が、具体的に例示するならば、一般式6

よい。5倍以上用いると重合体の末端に高密度で架橋性

基が導入されることになり、硬化物物性上好ましくな

H2 C=C (R3) -R4-R5- [S1 (R16) 2- (Y) 60] a-S1 (R17) 3

1億でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン 結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度 まであってもよい。

【0062】一般式6におけるR16やR17の具体例とし ては、例えば、メチル基やエチル基などのアルキル基、 シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基な どのアリール基、ペンジル基などのアラルキル基、R* がメチル基やフェニル基等である(R')」SIOーで 示されるトリオルガノシリル基等が挙げられる。これら の中でも、加水分解性シリル基の反応性がマイルドで取 扱いやすく、また、入手が容易であるという点で、 H2 G=C (H) CO2- (CH2) n-Si (OC H3) 3, H2C=C (H) CO2- (CH2) n-Si (C H₃) (OCH₃) 2, H₂ C=C (H) CO₂ - (CH₂) n-Si (OC2H6) 3, H2C=C (H) CO2- (CH 2) a-Si (CH3) (OC2H5) 2, H2C=C (H) GO2- (GH2) n-Si (OC2H7) 3, H2C=C (H) CO2- (CH2) n-Si (CH3) (OC3H1) 2, H2C=C (CH3) CO2- (CH2) n-Si (OC 具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシ 40 H₃) 3、H₂C=C(CH₃)CO₂-(CH₂)n-Si (CH₃) (OCH₃)₂, H₂C=C (CH₃) CO₂-(CH2) n-SI (OC2H5) 3, H2C=C (CH3) CO2- (CH2) n-S [(CH3) (OC2H5) 2, H2 $C=C (CH_3) CO_2 - (CH_2)_n - SI (OC_3H_7)$ 3, H2C=C (CH3) CO2- (CH2) n-Si (CH 3) (OC3H7) 2.

> (上記の各式中、nは2~20の整数) $H_2 C = C (H) CO_2 - (CH_2)_0 - O - (CH_2)_0 -$ Si (OCH3) 3, H2C=C (H) CO2- (CH2) n -O- (GH2) #-Si (CH3) (OCH3) 2, H2 C

(14)

特留平09-272714

25

=C (H) CO₂- (CH₂) n-O- (CH₂) n-S i(OC2 H5) 3, H2 C=C (H) CO2 - (CH2) n-O- (CH2)_a-Si (CH3) (OC2H5) 2, H2C =C (H) CO2 - (CH2) n - O - (CH2) a - Si(OC3H1) 3, H2C=C (H) CO2- (GH2) n-O- (CH2) s-Si (CH3) (OC3H7) 2, H2C =C (CH3) CO2- (CH2) n-O- (CH2) n-S i (OCH3) 3, H2C=C (CH3) CO2- (CH2) n-O- (CH2) a-Si (CH3) (OCH3) 2, H2 C=C (CH₃) CO_2- (CH₂) $_n-O-$ (CH₂) $_n-$ 10 Si (OC2H5) 3, H2C=C (CH3) CO2-(CH 2) n-O- (CH2) n-Si (CH3) (OC2H5) 2. $H_2 C = C (CH_3) CO_2 - (CH_2)_n - O - (CH_2)$ n-SI (OC3H7) 3, H2 C=C (CH3) CO2-(CH₂) n-O- (CH₂) n-S_i (CH₃) (OG₃H

(上記の各式中、nは1~20の整数、mは2~20の 整数)

o-, m-, p-H2C=CH-C8H4- (CH2) s-Si (OCH3) 3, o-, m-, p-H2C=CH-C6 20 H4- (CH2) n-Si (CH3) (OCH3) 2. o-.

Y) b 0] a - S i (R17) 3-4 (Y) a

(式中、R1、R11、R12、R13、R14、R16、R17、 a. b. m. X. Yは上記に同じ) 式7の化合物を具体的に例示するならば、 XCH2C (O) O (CH2) nSi (OCH3) 3, CH3 C (H) (X) C (O) O (CH2) aS1 (OC H3) 3, (CH3) 2C (X) C (O) O (CH2) 4Si (OCH3) 3, XCH2C (O) O (CH2) nSi (C H₃) (OCH₃) 2, CH₃ C (H) (X) C (O) O (CH₂) _nSi (CH₃) (OCH₃) ₂, (CH₃) ₂C (X) C (O) O (CH2) nSI (CH3) (OCH3)

(上記の各式において、Xは塩菜、臭茶、ヨウ素、nは 0~20の整数。) XCH2 C (O) O (CH2) nO (CH2) nSi (OC H3) 3, H2CC (H) (X) C (O) O (CH2) nO (CH2) #Si (OCH3) 3, (H3C) 2C (X) C (O) O (CH2) nO (CH2) aSi (OCH3) 3, C 40 H3 CH2 C (H) (X) C (O) O (CH2) #O (CH z) aSi (OCH3) 3, XCH2C (O) O (CH2) a O (CH2) #Si (CH3) (OCH3) 2, H3 CG (H) (X) C (O) O (CH2) nO (CH2) n-Si (CH3) (OCH3) 2, (H3C) 2C (X) C (O) $O(CH_2) *O(CH_2) *-Si(CH_3)(OCH_3)$ 2, CH3CH2C (H) (X) C (O) O (CH2) nO (CH2) =-Si (CH3) (OCH3) 2.

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは 1~20の整数、mは0~20の整数)

26

m-, p-H2C=CH-C6H4-O- (CH2) n-S I (OCH2) 3, o-, m-, p-H2 C=CH-C8H 4-0- (CH2) n-SI (CH3) (OCH3) 2 (但し、上記化学式中、Ca Haはフェニレン基、nは2 ~20の整数。)

が好ましい。

【〇〇63】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スル ホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10 族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒 として用いる(メタ)アクリル系重合体の製造法におい て、架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤 として用いれば、片末端に架橋性シリル基を有し、他の 末端が式1の構造を有する(メタ)アクリル系重合体が 得られる。このようにして得られる重合体の停止末端の ハロゲンを架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、両 末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合 体を得ることができる。その変換方法としては、既に配 載した方法を使用することができる。

【〇〇64】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物 としては特に制限はないが、例えば一般式7に示す構造 を有するものが例示される。

 $R^{11}R^{12}C(X)-R^{13}-R^{14}-C(H)(R^{1})CH_{2}-[Si(R^{16})_{2}+(C^{16})_{2}]$

(7)

o, m, p-XCHz-C8H4- (CH2) 2Si (OC H3) 3, o, m, p-CH3C(H) (X) -C6H4-(CH₂) 2Si (OCH₃) 3, o, m, p-CH₃CH₂ C (H) (X) -C6H4- (CH2) 2Si (OC H3) 3, o, m, p-XCH2-C6H4- (CH2) 3S i (OCH3) 3,

o, m, p-CH₃C (H) (X) -C $_6$ H₄- (CH₂) 3 S i (OCH3) 3, o, m, p-CH3CH2C (H) (X) -C6H4- (CH2) 1Si (OCH3) 3. o. m, p-XCH2-C6H4- (CH2) 2-O- (CH2) 3Si (OCH3) 3, 0, m, p-CH3C (H) (X) -C6H4- (CH2) 2-O- (CH2) 351 (OC H3) 3, 0, m, p-CH3CH2C(H) (X) -C6 H4- (CH2) 2-O- (CH2) 3 Si (OCH3) 3. .o, m, p-XCH2-C6H4-O- (CH2) 3Si (OCH3) 3, o, m, p-CH3C (H) (X) -C6 H(-O- (CH2) 3Si (OCH3) 3, o, m, p-CH3 CH2 C (H) (X) -C6 H4-O- (CH2) 3-Si (OCH3) 3, o, m, p-XCH2-C6H4-O - (CH2) 2-0- (CH2) 3-51 (OCH3) 3. o, m, p-CH3C (H) (X) -C6H4-O- (C H2) 2-O- (CH2) 3Si (OCH3) 3, o, m, p -CH3 CH2 C (H) (X) -C6 H4-O- (CH2) 2 -O- (CH2) 3 S I (OCH3) 3. (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

索)

50 等が挙げられる。

ラルキル基)

る。

等が挙げられる。

(15)

特爾平09-272714

27

【0065】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物 としてはさらに、一般式8で示される構造を有するもの

が例示される。

(RI7) 3-8 (Y) &Si-[OSi (RI6) 2-6 (Y) 6] #-CH2-C (H) (

 R^{I}) $-R^{H}-C$ (R^{II}) (X) $-R^{15}-R^{12}$ (8)

(式中、R1、R11、R12、R14、R15、R16、R17、 a、b、m、X、Yは上記に同じ) このような化合物を具体的に例示するならば、 (CH3O) 3 S i CH2 CH2 C (H) (X) C6H5. (CH3O) 2 (CH3) SICH2CH2C (H) (X) Ce Hs. (CH3O) 3 S I (CH2) 2 C (H) (X) - 10 CO2R. (CH3O) 2 (CH3) Si (CH2) 2C (H) (X) -CO2R, (CH3O) 3Si (CH2) 3 C (H) (X) -CO2R, (CH3O) 2 (CH3) Si (CH2) 3 C (H) (X) - CO2 R. (CH3 O) 3 S I (CH2) 4C (H) (X) -CO2R, (CH3O) 2 (CH2) S i (CH2) 4C (H) (X) -CO2R, (CH3O) 3SI (CH2) 9C (H) (X) -CO 2R, (GHs O) 2 (GHs) Si (GH2) 1C (H) (X) -GO2R, (GH3O) 3Si (CH2) 3C (H) (X) -CsH5, (CH3O) 2 (CH3) Si (CH2) 1C (H) (X) -C6H5, (CH3O) 1S1 (GHz) 4C (H) (X) -G8H5, (GH3O) 2 (G H3) Si (CH2) 4C (H) (X) -C6H5, (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

製造法において説明した方法と同じ原理に基づくもので あり、既に例示した、式1のハロゲンを置換できる官能 基を2個以上有する化合物をすべて用いることができ る。 紊、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、ア

【0067】末端に架橋性シリル基を有する(メタ)ア クリル系重合体の製造法としては、この他に、末端にア 20 ルケニル基を有する (メタ) アクリル系重合体に、架橋 性基を有するヒドロシラン化合物を付加させる方法が挙 げられる。末端にアルケニル基を有する (メタ) アクリ ル系量合体としては、既に説明した方法により得られる ものをすべて好適に用いることができる。

【0068】ヒドロシラン化合物としては特に制限はな いが、代表的なものを示すと、一般式16

H-[Si (R¹⁶) 2-b (Y) bO] a-Si (R¹⁷) 3-a (Y) a (16) (式中、 R^{16} 、 R^{17} 、Y、a、bは、-般式6における それらと同じである。)で安される化合物が例示され

2]2 30 (但し、上記化学式中、C6H5はフェニル基を示す)

【0069】上記Yで示される加水分解性基、およびR 16、RIPの具体例としては、既に一般式6の説明で例示 したものと同様なものが挙げられる。これらヒドロシラ ン化合物の中でも、特に一般式17

H-Si (RI) 3-4 (Y) a (17) (式中、RII、Y、eは前配と同じ。) で表される架橋 性基を有するヒドロシラン化合物が、入手容易な点から 好ましい。一般式 16または17で示される架橋性基を 有するヒドロシラン化合物の具体例としては、 HS | C | 3, HS | (CH3) C | 2, HS | (CH3) 2C1, HSi (OCH3) 3, HSi (CH3) (OCH 3) 2, HS i (CH3) 2 OCH3, HS i (OC 2H5) 3, HSi (CH3) (OC2H5) 2, HSi (C H3) 20C2H5, HS | (OC3H7) 3, HS | (C2H 5) (OCH3) 2, HS i (C2H5) 2OCH3, HS i (C6 H5) (OCH3) 2, HS i (C6 H5) 2 (OC Ha) , HSI (CHa) (OC (O) CHa) 2, HSI-(CH3) 20- [Si (CH3) 20] 2-Si (CH3) (OCH3) z, HSi (CH3) [O-N=C (CH3)

等が挙げられる。 【〇〇7〇】このような架構性シリル基を有するヒドロ シラン化合物を、末端にアルケニル基を有する (メタ) アクリル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化 触媒が使用され、既に述べたものをすべて用いることが できる。上記のようにして得られた、末端に架橋性シリ

ル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主成 分とする硬化性組成物にすることができる。 【0071】主成分である(メタ)アクリル系低合体

は、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用い てもよい。また、その分子量については特に制限はない が、500~50000の範囲にあるのが好ましい。分 子豊が500以下であると、(メタ)アクリル系重合体 の本来の特性が発現されにくく、また、50000以上

【0072】末端に加水分解性シリル基を有する (メ タ) アクリル系電合体は水分と接触すると架構反応によ り3次元化して硬化する。加水分解速度は温度、湿度、 加水分解性基の種類により変化するので、使用条件に応 じて適切な加水分解性基を選択しなければならない。ま

であると、ハンドリングが困難になる。

28

【0066】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物

を開始剤として用いると、片末端が架橋性シリル基、他

の末端が式1で示されるハロゲン末端である重合体が得

られるが、この重合体の式1のハロゲンを置換できる、

同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物

を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせるこ

とによっても、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)

アクリル系重合体を得ることができる。この方法は、末

端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系質合体の

(16)

特別平09-272714

29

た、加水分解性シリル基を末端に有する(メタ)アクリ ル系重合体は、保存時には水分との接触を可能な限り断 つ必要がある。

【0073】硬化反応を促進するために硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸鍋やジブチル鍋ジラウレートのようなカルボン酸の金風塩、ジブチルアミンー2ーエチルヘキソエート等のアミン塩、ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。使用量としては特に制限はないが、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系策合体に対し、0.01~5重量%用いるのが好ましい。

【0074】主成分である末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0~100℃、好ましくは10~50℃で1時間~1週間程度である。硬化物の性状は用いる遺合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

[0075] 上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、遮料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。

H2 C=C (CH3) CO2 (CH2) 2 OCH2 CH=CH2

[0078]

【実施例1】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(2.5mL、2.24g、17.45mm ol)、α,α'ージブロモーpーキシレン(92.5 30 mg、0.35mmol)、臭化第一鍋(50mg、0.35mmol)、臭化第一鍋(50mg、0.35mmol)、および酢酸エチル(2m cl)、アセトニトリル(0.5mc)を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、1時間反応させた。室温に冷却した後、製造例1で得られたアリロキシエチルメタクリレート(600mg、3.5mmol)を窒素ガス緊囲気下で添加して封管した。混合物を80℃に加

[0076].

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を示す が、この発明は、下記実施例に限定されるものではな

[0077]

【製造例1】

(2-アリロキシエチルメタクリレートの合成) 撹拌 機、温度計、遠流冷却管、ディーンスターク管を取り付 けた三つロフラスコに、メタクリル酸(137.7g、 1. 6mol)、エチレングリコールモノアリルエーテ ル (80, 7g, 0, 8mol), pートルエンスルホ ン酸(O. 76g、4.0mmol)、およびトルエン (650mL)を仕込んだ。120℃で5時間反応させ た後、pートルエンスルホン酸を0.12g追加し、さ らに同じ温度で6時間反応させ、pートルエンスルホン 酸を 0. 1g追加した。同じ温度でさらに 9時間反応さ せて反応を終了した。この間、液体クロマトグラフィー でメタクリル酸とエチレングリコールモノアリルエーテ ルを追跡し、転化率は最終的に98%に達した。NaH CO3水溶液を加えて中和し、2層を分離した。水層を トルエンで1回抽出し、有機層をCaCl2で乾燥した 後、揮発分を減圧下留去した。粗生成物を減圧蒸留する (60℃、2mmHg) ことにより、下式に示す2-ア リロキシエチルメタクリレートを98. 7g得た(収率 73%).

熟し、1時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20m L)で希釈し、生成した不溶固体をろ週した後、濾液を 希塩酸で2回、プラインで1回洗浄した。有機層をNa 2SO4で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両 末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸プチルを 1.97g得た(重合収率88%)。重合体の数平均分 子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により670 の、分子量分布は1.60であった。また、オリゴマー 1分子当たりに導入されたアルケニル基は、「HNMR 分析より、5.4個であった。

[0079] [化6]

[0080]

【実施例2】実施例1において、アクリル酸ブチルのかわりにアクリル酸メチルを使用する以外は全く同様にして、下式の構造を有する両末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸メチルを得た(収率93%)。 重合体の数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算)

により7900、分子量分布は2.0であった。また、オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、 HNNR分析より平均3.3個であった。 【0081】 【化7】

(17)

特期平09-272714

[0082]

【実施例3】50mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリ ル酸プチル(10mL、8.94g、69.8mmo l)、α. α' ージプロモーpーキシレン(370m g、1.4mmol)、臭化第一鳎(200mg、1. 4mmol)、2、2'-ビビリジル(433mg、 2. 8mmol)、およびメチルイソブチルケトン(1 0mL)を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存 酸菜を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱 し、20分反応させた。室温に冷却した後、混合物を酢 酸エチル (20mL) で希釈し、生成した不溶固体をろ 過した後、雄液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄し た。有機層をNa2SO4で乾燥し、揮発分を減圧下留去 し、両末端に臭素を有するポリ(アクリル酸プチル)を 5. 21g得た(58%)。重合体の数平均分子量はG PC測定(ポリスチレン換算)により3700、分子量 分布は1.41であった。

【0083】次に、30mLの耐圧反応管に、上配のようにして得られたポリ(アクリル酸ブチル)(2.0

g)、p-ジビニルベンゼン(281mg、2.16m mol)、臭化第一鳎(77mg、0.54mmo 1)、2、2' ービビリジル (167mg、1.08m mol)、およびメチルイソプチルケトン(4mL)を 仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸紫を除去 した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、30分 反応させた。室温に冷却した後、混合物を酢酸エチル (10mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した 後、遠波を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有 機層をNa2SO4で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下 式に示す両末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル 酸ブチル)を2. 11g得た。重合体の数平均分子量は GPC測定(ポリスチレン換算)により7300、分子 量分布は2. 47であった。また、オリゴマー1分子当 たりに導入されたアルケニル基は、「H NMR分析よ り、2. 1個であった。

[0084] [化8]

[0085]

【実施例4】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリ ル酸プチル(5mL、4、47g、34.9mmo I)、α、α' ージプロモーゥーキシレン(180m g、0.69mmol)、臭化第一覷(98mg、0. 69mmol)、2,2'-ピピリジル(319g、 2. 06mmol)、および酢酸エチル(4mL)、ア セトニトリル(1ml)を仕込み、窒素ガスを10分間 吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を 130℃に加熱し、1時間反応させた。混合物を冷却 後、窒素雰囲気下でアリルトリブチル錫(0.51m L、1. 64mmol)を添加し、100℃で1時間反 応させた。混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、 生成した不溶固体をる過した後、濾液を希塩酸で2回、 ブラインで1回洗浄した。有機層をNazSO4で乾燥 し、揮発分を滅圧下留去し、下式に示す両末端にアルケ ニル基を有するポリアクリル酸ブチルとブロモトリブチ ル錫の混合物を得た(収量4.48g)。重合体の数平 均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算)によ りフフロロ、分子量分布は1、33であった。また、オ リゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、1 H NMR分析より、1.6個であった。 [0086]

(#9)

ω₂Bi

[0087] 【実施例5】30mLの耐圧ガラス反応器に、アクリル 酸メチル (5mL、4.78g、55.6mmol)、 α . α' -970 \pm -p- \pm 9 ν 0 (292mg 1. 11mmol)、臭化第一鳎(159mg、1, 11m mol)、2.2′ーピピリジル(518mg、3.3 mmo I)、および酢酸エチル(4 m L)、アセトニト リル(1mL)を仕込み、真空脱揮を2回行って溶存酸 衆を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱 し、2. 7時間反応させた。室温に冷却した後、アリル トリプチル錫(0.82mL、2.66mmol)を添 加し、80℃で6時間反応させた。混合物を酢酸エチル (20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した 後、減液を希塩酸で2回、プラインで1回洗浄した。有 機暦をNa2SO4で乾燥し、揮発分を減圧下留去した。 租生成物を少量のアセトンに溶かし、ヘキサンで再沈設 を2回行い、下式に示す両末端にアルケニル基を有する ポリアクリル酸メチルを得た(収量2.80g)。重合 50 体の数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換

(18)

特開平09-272714

33

算)により7000、分子量分布は1.26であった。 また、オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル 基は、1 H NMR分析より、1. 7個であった。

[8800]

[11:10]

[0089]

【解选例2】

(アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の製造1)5 0mLの2ロフラスコを窒素置換し、2ーアリルオキシ エタノール (2. 5mL、23. 4mmol)、ピリジ ン (3mL) 、およびTHF (10mL) を仕込んだ。 溶液をO℃に冷却し、2ープロモプロピオン酸クロライ ド (2mL、19. 52mmol) をゆっくり滴下し た。そのままの温度で1時間撹拌を続けた後、酢酸エチ ル(10mL)を加え、生成したピリジンの塩酸塩を濾 過により除去した。濾液を希塩酸(10mL)、NaH CO3水溶液(10mL)、さらにプライン(10m L) で洗浄した。有機層をNa2SO4で乾燥し、揮発分 を減圧化留去した。得られた粗生成物を減圧蒸留するこ

[0092]

【実施例6】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリ ル酸ブチル (2.5ml、2.24g、17.45mm o I) 、製造例2で得られたアルケニル基を有する開始 剤(165mg、0.698mmol)、臭化第一銅 (100mg、0、698mmol)、2、2'ーピピ リジル (218mg、1.40mmol)、アセトニト 30 リル (0.5mL)、酢酸エチル(2mL)を仕込み、 窒累ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、 封管した。混合物を130℃に加熱し、50分反応させ た。室温に冷却した後、混合物を酢酸エチル(20m L) で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を 希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をN a 2 S O4で乾燥し、揮発分を滅圧下留去して、片末端にア ルケニル基、他の末端には臭素を有するポリ(アクリル 酸ブチル)を1、90g得た(79%)。重合体の数平 均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算)によ 40 り3600、分子量分布は1.51であった。また、オ リゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、「 H NMR分析より、O. 75個であった。

【0093】次に、撹拌子、還流冷却管を備えた50m Lの3つロフラスコに、上記のようにして得られた重合 体 (1. 90g)、NatS·9H2O (70. 2mg、 0. 293mmol)、およびエタノール(3mL)を 仕込み、還流温度で3時間撹拌した。室温に冷却した 後、酢酸エチル(10mL)、希塩酸(10mL)を加

とにより、下式に示すアリルオキシエチルー2ーブロモ プロピオネートを得た。(78.5~81℃(1.3m mHg), 2, 986g),

[0090] CH3C (H) (Br) C (O) 0-CH2 CH2-O-CH2 CH=CH2

[0091]

【製造例3】

(アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の製造2) 5 OmLの2ロフラスコを窒素置換し、5-ヘキセンー1 ーオール (2、81mL、23、4mmol) 、ピリジ ン (3mL) 、およびTHF (10mL) を仕込んだ。 溶液を0℃に冷却し、2ーブロモプロピオン酸クロライ ド (2mL、19. 52mmol) を炒つくり滴下し た。そのままの温度で1時間撹拌を続けた後、酢酸エチ ル(10mL)を加え、生成したピリジンの塩酸塩を減 過により除去した。濾液を希塩酸(10mL)、NaH CO3水溶液 (10mL)、さらにブライン (10m L) で洗浄した。有機層をNa2SO4で乾燥し、揮発分 を滅圧化留去した。得られた粗生成物を滅圧蒸留するこ とにより、下式に示すヘキセニルー2ーブロモプロビオ ネートを得た。(82~83℃(2.3mmHg)、 3. 101 2) .

CH3 C (H) (Br) C (O) O- (CH2) 4-CH=CH2

し、Na2SO4で乾燥した後、揮発分を滅圧下留去する ことにより、下式に示す両末端にアルケニル基を有する ポリ(アクリル酸)ブチルを1.69g得た。重合体の 数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算) により5100、分子量分布は1、73であった。 [0094]

【化11]

$$\begin{array}{c|c} & \text{CH}_3 \\ \hline & -\text{O-(CH}_2)_2 - \text{OC} & \text{CH}_2 \text{-CH})_n - \\ \hline & \text{CO}_2 \text{Bu}^2 \end{array}$$

[0095]

【実施例7】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリ ル酸メチル (5mL、4. 78g、55. 5mmo 1)、2-メチルー2-プロモプロピオン酸アリル (0. 354mL. 460mg, 2. 22mmol). 臭化第一鳎 (318mg、2. 22mmo lmmo 1)、2、2' ーピピリジル(1.04g、6.66m mo 1)、アセトニトリル(1 mL)、酢酸エチル(4 mL)を仕込み、真空脱気を3回行って溶存酸素を除去 した後、封管した。混合物を80℃に加熱し、3時間反 応させた。室温に冷却した後、混合物を酢酸エチル(2 OmL) で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾 液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na2SO4で乾燥し、揮発分を減圧下留去して、片末蛸 にアルケニル基、他の末端には臭素を有するポリ(アク え、2層を分離した。有機層を希塩酸とブラインで洗浄 50 リル酸ブチル)を3.93g得た(75%)。重合体の (19)

特開平09-272714

35

数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により 2700、分子量分布は1.48であった。また、オリ ゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、³H NMR分析より、0.81個であった。

[0096]次に、撹拌子、還流冷却管を備えた50m Lの3つロフラスコに、上記のようにして得られた重合体(1.17g)、Na2S・9H2O(57.6mg、 O.240mmol)、およびエタノール(2mL)を 仕込み、還流温度で3時間撹拌した。室温に冷却した 後、酢酸エチル(10mL)、希塩酸(10mL)を加 え、2層を分離した。有機層を希塩酸とブラインで洗浄 し、Na2SO4で乾燥した後、軽分を減圧下留去する ことにより、下式に示す両末端にアルケニル基を有する ポリ(アクリル酸)プチルを1.11g得た。重合体の 数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算) により4200、分子量分布は1.71であった。

[0097] [化12]

roogel

【実施例8】100mLの耐圧ガラス反応容器に、アク リル酸ブチル(10mL、8. 94g、69. 8mmo 1)、製造例2で得られたアルケニル基を有する開始剤 (332mg、1. 40mmol)、臭化第一鳎(20 Omg、1、40mmol)、2、2′ービビリジル (433mg、2.80mmol)、アセトニトリル (2mL)、および酢酸エチル (8mL) を仕込み、窒 索ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封 30 管した。混合物を130℃に加熱し、1.5時間反応さ せた。室温に冷却した後、p-ジピニルペンゼン(36 4mg、2、80mmol)を窒素ガス雰囲気下で添加 して封管した。混合物を100℃に加熱し、2時間反応 させた。混合物を酢酸エチル(30mL)で希釈し、生 成した不溶固体をろ過した後、違液を希塩酸で2回、ブ ラインで1回洗浄した。有機層をNa2SO4で乾燥し、 揮発分を滅圧下留去し、下式に示す両末端にアルケニル

基を有するポリアクリル酸ブチルを6.43g得た(69%)。 重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により3900、分子量分布は5.35であった。また、オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、「HNMR分析より、1.73個であっ

た。 【0099】 【他13】

[0100]

【実施例9~14】硬化物の作成

実施例1、2、3、6、7、8で得られた両末端にアルケニル基を有する重合体をトルエンに溶解し、重合体と等量の建酸アルミ(協和化学製:キョーワード700PEL)を添加して1時間撹拌し、重合体中の敬量不純物を除去した。次に、精製されたポリ(アクリル酸エステル)と、下式に示す多価ハイドロジェンシリコン化合物、および、0価白金の1、1、3、3ーテトラメチルー1、3ージピニルジシロキサン錯体(8.3×10ペーパージェンシリコン化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とハイドロジェンシリコン化合物のヒドロシリル基がモル比で1/1、2となる量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で10ペー10ペー当量とした。

【0101】このようにして得られた組成物の一部を130℃のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化時間を測定した。また、残りの組成物を減圧下に脱気し、型枠に流し込んで加熱硬化させ、ゴム状の硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定した。結果を表1に示し

[0102] [化14]

[0103]

【表1】

(20)

特開平09-272714

37

3 1					
実施例	盤合体	白全独媒 の使用量 (モル%)	130℃におけるゲル化時間	便化物 作政条件	硬化物の ゲル分平 (%)
実施例 9	安建例1 の型合体	1.0-,	8 分	プタチェ間部は1	6 L
実施例10	安施例 2 の重合体	10-*	4 5 B	100℃ 17時間	5 5
実裁領11	実施関3 の理合体	10-1	19400	3 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	7 7
突旋朔12	実施例 6 の銀合体	10-1	4.57	100℃	7 7
突插例13	実施例7 の田台体	10-1	2 53	100℃ 15時間	4 0
夹陷門)4	実施例 8 の宣合体	10-1	113	100℃	8 4 •

[0104]

【実施例15】30mLの耐圧ガラス皮応容器に、アクリル酸ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、α、α'ージプロモーpーキシレン(185mg、0.70mmol)、臭化第一頞(100mg、0.70mmol)、2.2'ーピピリジル(1.09g、7.0mmol)、およびアセトニトリル(5mL)を仕込み、真空脱揮を3回行って溶存酸紫を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、6時間反応させた。混合物を節酸エチル(mL)で希釈し、生成した不溶固体を多過した後、濾液を希塩酸で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa2SO4で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、両末端に臭索を有するポリ(アクリル酸ブチル)を得た(3.04g、銀合収率68

%)。 重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5200、分子量分布は1. 17であった。次に、30mLの耐圧反応管に、上で得られた両末端に臭素を有するポリ(アクリル酸ブチル)(1g)、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート(285mg、1. 15mmol)、臭化第一鍋(27.6mg、0. 193mmol)、2. 2'ーピピリジル(300mg、1. 93mmol)、および酢酸エチル(3mL)を仕込み、130℃で6時間反応させたところ、下式に示す末端にトリメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)を得た。

【0105】 【化15】

[0106]

【実施例16】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、α.α'ージプロモーpーキシレン(185mg、0.70mmol)、臭化第一網(100mg、0.70mmol)、2.2'ーピピリジル(217mg、1.40mmol)、酢酸エチル(4mL)、およびアセトニトリル(1mL)を仕込み、登築パブリングを10分間行って溶存酸業を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。混合物を40 ト却した後、メチルジメトキシシリルプロピルメタクリレート(650mg、2.8mmol)を添加し、10

○○でで2時間反応させた。混合物を冷却後、酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ適した後、滩液を塩化アンモニウム水溶液で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa2SO4で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)を4.78g得た(90%)。重合体の数平均分子遺はGPC測定(ポリスチレン換算)により7100、分子還分布は1.74であった。また、1H NMR分析により、一分子あたりに導入されたシリル基は3.2個であった。【0107】

CH₃
CH₃
CH₂
CH₂
CH₂
CH₂
CH₂
CH₂
CH₂
CH₃
CH₂
CH₃

【0108】次に、上記のようにして得られた両末端に 架橋性シリル基を有するポリ (アクリル酸ブチル) (2.5g)と硬化触媒 ((株)日東化成製、U-22 0、75mg)をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧 50 乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。ゲル分率は54%であった。

[0109]

【化16】

(21)

特開平09-272714

39

【発明の効果】本発明によれば、これまで製造するのが 困難であった、末端にアルケニル基あるいは加水分解性 シリル基を高い比率で有する、 (メタ) アクリル系重合

体を簡便に得ることができ、それらの官能基が確実に末 端に導入されているので、硬化特性の優れた硬化物を得 ることができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-272714

(43) Date of publication of application: 21.10.1997

(51)Int.Cl.

CO8F 8/00 CO8F 8/42 CO8F299/00 CO8L 83/04 // CO8F 20/12

(21)Application number : 08-326475

(71)Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

06.12.1996

(72)Inventor: KUSAKABE MASATO

KITANO KENICHI

(30)Priority

Priority number: 08 22233

Priority date: 08.02.1996

Priority country: JP

(54) PRODUCTION OF (METH)ACRYLIC POLYMER HAVING TERMINAL FUNCTIONAL GROUP (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a (meth)acrylic polymer having a large amount of terminal crosslinkable functional groups such as alkenyl or crosslinkable silyl groups and to provide a curable composition comprising the same.

SOLUTION: An initiator comprising an organic halide or halogenated sulfonyl compound and a catalyst comprising a metal complex having as the central metal an element belonging to Group 8, 9, 10, or 11 or the Periodic Table are used for polymerization to obtain a (meth)acrylic polymer having a terminal structure represented by the formula -CH2-C(R1)(CO2R2)(X) (R1 is hydrogen or methyl; R2 is a 1-20C alkyl, aryl, or aralykyl; and X is chloride, bromine, or iodine). The halogen atoms of the polymer are replaced with substituents each having an alkenyl or crosslinkable silyl group to obtain the target polymer.

* NOTICES *

damages caused by the use of this translation. JPO and INPIT are not responsible for any

. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

[Claim(s)]

Claim 1]An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows group content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal structures shown by the method of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) changing into an alkenyl of the periodic table, . Are obtained by a polymerization method using a metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst. A manufacturing general formula 1 (meta).

- CH,-C(R1) (CO,R2) (X) (1)

[Claim 2]An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows As for hydrogen or a methyl group, and R², in the inside of a formula, and R¹, an alkyl group of 1-20, according to claim 1 making a compound having an alkenyl group of polymerization nature, and other of the periodic table, An acrylic polymer which has terminal structures which show nine fellows, ten fellows, or 11 group elements by the general formula 1 with a polymerization method using a metal complex used as a central metal as a catalyst (meta) is manufactured, The manufacturing method an aryl group or an aralkyl group, and X are [a carbon number] chlorine, bromine, or iodine) at least one alkenyl group react

naving an alkenyl group of polymerization nature and other at least one alkenyl group is shown by the Claim 3]The manufacturing method according to claim 2 which is a compound in which a compound general formula 2.

 $H_{\rho}C=C(R^3)-R^4-R^5-C(R^6)=CH_{\rho}$ (2)

,Among a formula, hydrogen or methyl, and ${
m R}^4$ may include one or more ether bonds by $-{
m C}(0)$ 0-

(ester group) or o-, m-, and p-phenylene group, and R⁵ may contain R³ and R⁶ by a divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20.)

Claim 4]The manufacturing method according to claim 1 making an organic metallic compound which nas an alkenyl group react to an acrylic polymer which has terminal structures shown by the general

Claim 5]The manufacturing method according to claim 4, wherein an organic metallic compound which has an alkenyl group is an organic tin compound shown by the general formula 3.

H,C=C(R7) C(R8) (R9) Sn(R10) 3 (3)

carbon numbers 1–10, an aryl group, or an aralkyl group, or may differ from each other. R¹⁰ is an alkyl among a formula, R⁷, R⁸, and R⁹ may be mutually the same at hydrogen or an alkyl group of the group of the carbon numbers 1-10, an aryl group, or an aralkyl group.

compound which is an initiator, or a sulfonyl halide compound is a halogenide which has an alkenyl Claim 6]The manufacturing method according to claim 1 to 5, wherein an organic halogenated

Claim 7]The manufacturing method according to claim 6 which is a compound in which a halogenide which has an alkenyl group is shown by the general formula 4 or 5.

 $R^{11}R^{12}C(X)-R^{13}-R^{14}-C(R^{1})=CH_{9}$ (4)

univalent alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an aralkyl group or a thing mutually the inside of a formula, and \mathbb{R}^1 — hydrogen or a methyl group, \mathbb{R}^{11} , and \mathbb{R}^{12} — hydrogen. Or a

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http://www4.ipdl.inpit.go.jp... 2009/05/15

JP,09-272714,A [CLAIMS]

ジーペ 5/2

connected in the other end, and $\rm R^{13}$, $-\rm As$ for C(0) O– (ester group), $-\rm C(0)$ – (keto group) or o–, m–, p-phenylene group, and R^{14} , X which may include one or more ether bonds by a divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20 is chlorine, bromine, or iodine.

H2C=C(R1)-R14-C(R11) (X)-R15-R12 (5)

 $-^{15}$ — direct coupling – C — (-- 0 --) — O – (ester group) – C(0)– (keto group) or o-, m-, and p-(a formula — inside — R — ¹ — R — ¹¹ — R — ¹² — R — ¹⁴ — X — the above — the same — R phenylene group)

[Claim 8]An acrylic polymer which has the structure which is shown to one end by alkenyl group and characterized by carrying out coupling of the halogen ends using a compound which can furthermore replace halogen of the general formula 1, and which has a total of two or more same or different shown in other ends by the general formula 1 by a method of claim 6 or 7 (meta) is manufactured, A manufacturing method of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) functional groups.

claims 1-9 (meta-), and a hardenability constituent containing (B) hydrosilyl group content compound. [Claim 10](A) an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end obtained by one method of halogen ends of the general formula 1 using a compound chosen from a group which consists of polyol, polyamine, polycarboxylic acid, polythiol and those salts, and an alkaline metal sulfide. [Claim 9]The manufacturing method according to claim 8 performing a coupling reaction of the

[Claim 11](A) The hardenability constituent according to claim 10 which has a molecular weight of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end of an ingredient (meta) in the range of 500-

uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst. A manufacturing fellows of the periodic table, . Are obtained by a polymerization method using a metal complex which method of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) changing into a crosslinkable-silyl-groups content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal [Claim 12] An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th structures shown by the general formula 1 (meta).

used as a central metal as a catalyst (meta) is manufactured, The manufacturing method according to claim 12 making a compound having an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization elements are shown by the general formula 1 with a polymerization method using a metal complex [Claim 13]An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, An acrylic polymer in which nine fellows, ten fellows, or 11 group nature react.

and crosslinkable silyl groups of polymerization nature is a compound shown by the general formula 6. [Claim 14]The manufacturing method according to claim 13 whose compound having an alkenyl group

$$H_2C=C(R^3)-R^4-R^5-[Si(R^{16})_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^{17})_{3-a}(Y)_a$$
 (6)

or more Y exists, they may be the same and may differa shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m $(R^3, R^4,$ and R^5 among a formula) R^3 in the general formula 2, R^4 , and R^5 — the same — R^{16} and R^{17} , All An alkyl group of the carbon numbers 1–20, an aryl group, an aralkyl group, $Or(R')_3SiO-(R'$ is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two -- **** -- when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and ${\sf R}^{16}$ or two or more ${\sf R}^{17}$ exist, is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+mb>=1.

compound which is an initiator, or a halogenide in which a sulfonyl halide compound has crosslinkable [Claim 15]The manufacturing method according to claim 12 to 14 which is an organic halogenated

 $R^{11}R^{12}C(X) - R_{3-a}[\ ^{13}-R^{14}-G(H)\ (R^{1})\ GH_{2}-[Si(R^{16})\ _{2-b}(Y)\ _{b}O]\ _{m}-Si(R^{17})\]\ (Y)\ _{a}\ (7)$ (The inside of a formula, R¹, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹७, a, b, m, X, and Y are the same as the above) [Claim 16] The manufacturing method according to claim 15 which is a compound in which an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is shown by the general formula 7 or 8.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http://www4.ipdl.inpit.go.jp... 2009/05/15

[Claim 17]An acrylic polymer which has the structure which is shown to one end by crosslinkable silyl can furthermore replace halogen of the general formula 1, and which has a total of two or more same groups, and is shown in other ends by the general formula 1 by a method of claim 15 or 16 (meta) is manufactured, A manufacturing method of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) characterized by carrying out coupling of the halogen ends using a compound which or different functional groups.

[Claim 19]A manufacturing method of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) making hydrosilane which has crosslinkable silyl groups add to an acrylic polymer which Claim 18]The manufacturing method according to claim 17 performing a coupling reaction of the halogen ends of the general formula 1 using a compound chosen from a group which consists of polyol, polyamine, polycarboxylic acid, polythiol and those salts, and an alkaline metal sulfide. has an alkenyl group at the end obtained by one method of claims 1-9 (meta).

Claim 20]A hardenability constituent which uses as the main ingredients an acrylic polymer which is obtained by one of methods according to claim 12 to 19, and which has crosslinkable silyl groups at the end (meta).

[Claim 21] The hardenability constituent according to claim 20 which has a molecular weight of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) in the range of 500-50000.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

I. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the hardenability constituent which used for the end the manufacturing method of a functional group and the acrylic polymer which specifically has an alkenyl group or crosslinkable silyl groups (meta), and this polymer.

[000]

Description of the Prior Art.]The polymer which has a functional group at the end constructs a bridge by combining with a the very thing independent or a suitable hardening agent, and giving the hardened material which was excellent in heat resistance, endurance, etc. is known. The polymers which have an alkenyl group or crosslinkable silyl groups at the end especially are those examples of representation. The polymer which has an alkenyl group at the end carries out bridge construction hardening using a hydrosilyl group content compound as a hardening agent, or by using the photoreaction. The polymer which has crosslinkable silyl groups at the end gives a hardened material by absorbing hygroscopic surface moisture under existence of a suitable condensation catalyst. [0003]As a principal chain skeleton of the polymer which it has at the end, such an alkenyl group or crosslinkable silyl groups. Polyether system polymers, such as polyethylene oxide, polypethore oxide, polytetramethylene oxide, Hydrocarbon system polymers, such as polybutadiene, polyisobutylenes, or those hydrogenation things, Polyester system polymers, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polycaprolactone, etc. are illustrated, and it is used for various uses based on a principal chain skeleton and bridge construction form.

[Problem(s) to be Solved by the Invention]What has a functional group at the end with the polymer of a vinyl system obtained by a radical polymerization by one side of the polymer which was illustrated above, and which is obtained by ionic polymerization or condensation polymerization has hardly been put in practical use yet. Also in a vinyl system polymer, an acrylic (meta) polymer, It has the characteristics which are not obtained in an above—mentioned polyether system polymer, hydrocarbon system polymer, or polyester system polymer, such as high weatherability and transparency, and what has an alkenyl group and crosslinkable silyl groups in a side chain is used for the high weatherability paint etc.

[0005]If the acrylic polymer which has an alkenyl group or crosslinkable silyl groups in molecular chain terminals (meta) can be obtained by a simple method, the hardened material which excelled [side chain] in hardened material physical properties as compared with what has a cross-linking group can be obtained. Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially.

[0006]. Use alkenyl group content disulfide for JP,5-255415,A as a chain transfer agent. The

[0006]. Use alkenyl group content disulfide for JP,5–255415,A as a chain transfer agent. The synthetic method of the acrylic polymer which has an alkenyl group in both ends (meta) again to JP,5–262808,A. Although the acrylic polymer which has hydroxyl in both ends (meta) is compounded using the disulfide which has hydroxyl and the synthetic method of the acrylic polymer which has an alkenyl group in both ends further using the reactivity of hydroxyl (meta) is indicated, It is not easy to introduce an alkenyl group into both ends certainly by these methods. On the other hand to JP,59–168014,A, the manufacturing method of the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups as a chain transfer agent in the both ends using the disulfide compound which has crosslinkable silyl groups (meta), Although the manufacturing method of the acrylic polymer which has crosslinkable silyl

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

groups in both ends (meta) by using for JP,61–133201,A the hydrosilane which has crosslinkable silyl groups, and halogenation Silang is indicated, In these methods, it is difficult to introduce crosslinkable silyl groups into both ends certainly, and the hardened material which has the satisfactory characteristic cannot be obtained. In order to introduce a functional group into an end certainly, a chain transfer agent must be used in large quantities, and it is a manufacturing process top problem. [0007]Therefore, let it be a technical problem to provide the manufacturing method of the acrylic polymer which has an alkenyl group or crosslinkable silyl groups by a high ratio at the end as compared with the conventional method (meta), and the hardenability constituent using them in this invention.

800

[Means for Solving the Problem]An acrylic polymer which has an alkenyl group at the end among aforementioned problems (meta), An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, It is obtained by changing into an alkenyl group content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal structures which show by the general formula 1 (meta) obtained by a polymerization method using a metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst.

- CH,-C(R1) (CO,R2) (X) (1)

(As for hydrogen or a methyl group, and R², in the inside of a formula, and R¹, an alkyl group of 1–20, an aryl group or an aralkyl group, and X are [a carbon number] chlorine, bromine, or iodine)
As an example of such a manufacturing method, an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, An acrylic polymer which has the structure which shows the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements by the general formula 1 with a polymerization method using a metal complex used as a central metal as a catalyst (meta) is manufactured, A method of making an organic metallic compound which has an alkenyl group react to an acrylic polymer which has a method to which a compound having an alkenyl group of polymerization nature and other at least one alkenyl group is made to react, or terminal structures shown by the general formula 1 (meta), etc. are mentioned. A halogenide which has an alkenyl group, or a sulfonyl halide compound is used as an initiator, An acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) can be obtained also by manufacturing an acrylic polymer which has an alkenyl group in one end and has the structure of the formula 1 at other ends (meta), and changing halogen of the end into an alkenyl group content substituent.

polymer which has crosslinkable silyl groups in one end, and has the structure shown in other ends by into a crosslinkable–silyl–groups content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal hardenability constituent containing (B) hydrosilyl group content compound. An acrylic polymer which [0009]An acrylic polymer which is obtained by such a method and which has an alkenyl group at the structures which show by the general formula 1 (meta) obtained by a polymerization method using a formula 1 with a polymerization method using a metal complex used as a central metal as a catalyst sulfonyl halide compound An initiator, An acrylic polymer which has terminal structures which show halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, It can manufacture by changing the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements by the general (meta) is manufactured, A method to which a compound having an alkenyl group and crosslinkable end (meta) is used for an acrylic polymer which has an alkenyl group at the (A) end (meta), and a metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst. As an example of such a manufacturing method, an organic halogenated compound or a has crosslinkable silyl groups at the end (meta), An organic halogenated compound or a sulfonyl the formula 1 (meta), and changing halogen of the end into a crosslinkable-silyl-groups content crosslinkable silyl groups is used as an initiator, It can obtain also by manufacturing an acrylic silyl groups of polymerization nature is made to react is mentioned. A halogenide which has substituent further.

[0010]An acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) can be manufactured also by making hydrosilane which has crosslinkable silyl groups add to an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta). Thus, an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end obtained (meta) can be used as a hardenability constituent.

[0011]It also has the feature that an acrylic polymer which has a functional group of cross-linking at the end obtained by this invention (meta) has narrow molecular weight distribution.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2009/05/15

alkenyl group at the end (meta), An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An the metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a structures which show by the general formula 1 (meta) obtained by the polymerization method using initiator, the 8th fellows of the periodic table, The halogen of the acrylic polymer which has terminal Embodiment of the Invention]First, the manufacturing method of the acrylic polymer which has an catalyst is changed into an alkenyl group content substituent.

- CH,-C(R1) (CO,R2) (X) (1)

Am.Chem.Soc.1995, 117 and 5614, Macromolecules 1995, 28, and 7901, Science 1996, 272, and 866 or As for hydrogen or a methyl group, and R^2 , in the inside of a formula, and R^1 , the alkyl group of 1-20, The method of using a carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, a methylene chloride, a methylene nalogen is introduced into an end by a high ratio (Matyjaszewski et al. [for example,].) J. Refer to (TEROGEN) as a manufacturing method of the acrylic polymer which has halogen (meta) is used. [0013]If the living radical polymerization studied energetically these days is used to this method, bromide, etc. for an end in the polymerization which uses a halogenide as a chain transfer agent molecular weight distribution is obtained, and a molecular weight can be freely controlled by the Sawamoto et al., and Macromolecules 1995, 28, and 1721. Though these methods are radical polymerizations, a polymerization advances in living, the narrow (Mw/Mn=1.1-1.5) polymer of an aryl group or an aralkyl group, and X are [a carbon number] chlorine, bromine, or iodine) However, it is difficult to introduce halogen into both ends certainly by this method. preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0014]The organic halogenated compound which has an organic halogenated compound and a carbondivalent iron are especially preferred. If it illustrates concretely, they will be a cuprous chloride, the improve catalytic activity, ligands, such as a 2,2"-bipyridyl and its derivative, a 1,10-phenanthroline, first copper of bromination, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, copper I oxide, the first copper of ester compound which has halogen in an alpha position and the compound which has halogen in a halogen bond with especially high reactivity in this living radical polymerization. (For example, the elements as a central metal is used. As a metal kind, univalent copper, a divalent ruthenium, and and its derivative, are added. The tristriphenyl phosphine complex $(RuCl_2(PPh_3)_3)$ of ruthenium benzylic position), or a sulfonyl halide compound is used as an initiator. As a catalyst, the metal acetic acid, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to complex which uses the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group

chloride of bivalence is also preferred as a catalyst, when using this catalyst, in order to improve that compound is used as an initiator. If it illustrates concretely, o-, m-, and p-XCH2-C6H4-CH2X, o-, m-, $p-CH_3C(H)$ (X)- $G_6H_4-C(H)$ (X)CH3, o-, m-, p-(CH3) $_2C(X)-G_6H_4-C(X)(CH_3)$ 2 (however, inside of the activity — doria — aluminium compounds, such as RUKOKI sial minium, are added. The tristriphenyl phosphine complex $({\rm FeCl}_2({\rm PPh}_3)_3)$ of the ferric chloride of bivalence is also preferred as a catalyst. [0015]In order to obtain the acrylic (meta) polymer of cross-linking using this polymerizing method, the organic halogenated compound which has the two or more starting points, or a sulfonyl halide

of the carbon numbers 1-20, an aryl group or an aralkyl group, and n, in the inside of a formula, and R, $(X) - (CH_2)_n - C(H) (X) - C(O) R. RC(O) - C(CH_3) (X) - (CH_2)_n - C(CH_3) (X) - C(O) R (as for the alkyl group (X) - (CH_2)_n - C(H_2)_n \mathsf{RO_2C-C(H)} \; (\mathsf{X}) - (\mathsf{CH_2}) \; _{} - \mathsf{C(H)} \; (\mathsf{X}) - \mathsf{CO_2R}, \; \mathsf{RO_2C-C(CH_3)} \; (\mathsf{X}) - (\mathsf{CH_2}) \; _{} - \mathsf{C(CH_3)} \; (\mathsf{X}) - \mathsf{CO_2R}, \; \mathsf{RC(O)-C(H)} \; (\mathsf{ACO_2C-C(CH_3)}) \; (\mathsf{ACO_2C-C(CH_3)}) \; _{} - \mathsf{C(CH_3)} \; _{} - \mathsf{C(CH$ upper chemical formula and C_6H_4 a phenylene group and X chlorine, bromine, or iodine),

 $\mathsf{XCH}_2\mathsf{C}(0)\;\mathsf{CH}_2\mathsf{X}\;\text{and}\;\mathsf{CH}_3\mathsf{C}\;(\mathsf{H})\;(\mathsf{X}) - \mathrm{it}\;\mathsf{C}(0) - \mathsf{C}(\mathsf{H}) - (\mathsf{X}) - \mathsf{CH}_3(\mathsf{ing})\;\text{and}\;(\mathsf{CH}_3)\;{}_2\mathsf{C}(\mathsf{X})\mathsf{C}(0)\;\mathsf{C}(\mathsf{X})(\mathsf{CH}_3)\;{}_2.$ $C_6H_5C(H)$ (X)–(GH $_2$) $_n$ –C(H) (X)C $_6H_5$ (as for the inside of the upper formula, and X, chlorine, bromine the integer of 0-20 and X are chlorine, bromine, or iodine),

-OCOC(X)(CH $_3$) $_2$ (as for the inside of the upper formula, and X, chlorine, bromine, iodine, and n are $\chi ch_2 co_2 - (ch_2)_n - 0c0 ch_2 \chi$, $ch_3 c(H) (\chi) co_2 - (ch_2)_n - 0c0 c(H) (\chi) ch_3$, $(ch_3)_2 c(\chi) co_2 - (ch_2)_n - 0c0 c(H) (\chi) ch_3$ or iodine, and n are the integers of 0-20),

 $XCH_2C(0)$ C(0) C(1) CH2X and CH3C (H) (X) — it C(0)–C(0)–C(H)–(X)–CH-3 (ing) and (CH3) $_2C(X)C(0)$ C the integers of 0-20),

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

(H) (X)CH₃, o-, m-, p-(CH₃) $_2$ C(X)CO $_2$ -C₆H₄-OCOC(X)(CH₃) $_2$, o-, m-, and p-XSO $_2$ -C₆H₄-SO $_2$ X (the (0) C(X)(CH₃) 2, o-, m-, and p-XCH₂CO₂-C₆H₄-OCOCH₂X, o-, m-, p-CH₃C(H) (X)CO₂-C₆H₄-OCOC inside of the upper formula and X are chlorine, bromine, or iodine), ** is mentioned

Acrylic acid-n-hexyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid-n-heptyl, acrylic acid (meta)n-octyl, (Meta) Acrylic acid-2-ethylhexyl, acrylic acid (meta) nonyl, (Meta) Decyl acrylate, acrylic acid benzyl, acrylic acid (meta)–2-methoxy ethyl, acrylic acid (meta)–3-methoxy butyl, acrylic acid (meta)– they mix and use two or more sorts, they are not cared about. Carrying out copolymerization of other butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-tert-butyl, acrylic acid (meta)-n-pentyl, (Meta) 2-hydroxyethyl, acrylic acid (meta)-2-hydroxypropyl, etc. Even if it uses these independently and acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-n-propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic acid-n-(meta) dodecyl, acrylic acid (meta) phenyl, (Meta) They are acrylic acid toluyl, acrylic acid (meta) particular and various kinds of things can be used. If it illustrates, methyl acrylate (meta), ethyl vinyl system monomers, such as styrene, alpha-methylstyrene, acrylonitrile, if needed does not [0016]As an acrylic monomer used in this polymerization (meta), there are no restrictions in

acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) can be obtained by changing halogen of the acrylic polymer which is obtained by the above-mentioned polymerization and which has halogen polymerization can be performed in room temperature -200 **, and it is 50-150 ** preferably. The [0017]A polymerization can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. A at the end (meta).

radical addition reaction occurs in a polymerization activity alkenyl group portion, other alkenyl groups with a catalyst and such 2nd monomer may be made to newly react, and it may add in the middle of a general formula 1 by the above-mentioned polymerization (meta) is manufactured, and the method to monomer is newly added, a polymerization will advance again. Therefore, if the vinyl system monomer An alkenyl group will be distributed over the side chain instead of a molecular terminal as it is 80% or mentioned polymerization, the polymerization end holds polymerization activity, and if a vinyl system inversion rate of the 1st polymerization is so good that it is high, and is not less than 80% preferably. which the compound it has a compound and an alkenyl group of polymerization nature and other at remain, while it has been unreacted, and the acrylic polymer which has an alkenyl group at the end having the alkenyl group of polymerization nature and other at least one alkenyl group is added, A (meta) is obtained. After the 1st polymerization is completed and it isolates a polymer, it may add least one alkenyl group further is made to react as the 2nd monomer is mentioned. In the above-[0018] As such a method, first, the acrylic polymer which has terminal structures shown by the polymerization (inch-situ), and it may be made to react. In the case of the latter, the monomer less, and the mechanical characteristic of a hardened material will be spoiled.

living polymerization) is added, one alkenyl group will be theoretically introduced into all the ends at a polymerization ends (it is almost equal to the number of the starting points of an initiator since it is time, but. In order to introduce an alkenyl group into a whole end certainly, specifically, it is good to use one to 5 times to the number of ends in excessive amount. If it uses more mostly than 5 times, an alkenyl group will be introduced into the end of a polymer by high density, and it is not desirable polymerization nature, and other at least one alkenyl group, If a quantity equal to the number of [0019]Under the present circumstances, the compound having the alkenyl group of such on hardened material physical properties.

polymerization nature, and other at least one alkenyl group, it is general formula 2H $_2$ C=C(R 3)–R 4 –R 5 – [0020]Although there is no restriction in particular as a compound having the alkenyl group of $C(R^6) = CH_2$ (2), for example. the inside of a formula, $\rm R^3$, and $\rm R^6$ — hydrogen or methyl, and $\rm R^4$ –C(O) O– (ester group). Or o–, m–, direct coupling or the carbon numbers 1-20. The compound shown is mentioned. As for the thing of methylene, ethylene, and propylene, An alkylene group including ether bonds, such as aralkyl groups, an ester group, in the thing of a phenylene group, \mathbb{R}^4 is [an acrylate (meta) system compound and $m R^4$] the compounds of a styrene system. As $m R^5$ in the general formula 2, alkylene groups, such as p-phenylene group, and ${\sf R}^5$ may include one or more ether bonds by the divalent organic group of

o-, m-, p-divinylbenzene, o-, m-, p-H $_2$ C=CH-C $_6$ H $_4$ -CH $_2$ CH=CH $_2$, o-, m-, and p-H $_2$ C=CH-C $_6$ H $_4$ -CH $_2$ m-, and p-H₂C=C(CH₃)-C₆H₄-C(CH₃) =CH₂, o-, m-, and p-H₂C=C(CH₃)-C₆H₄-CH₂CH=CH₂, o-, m-, m-, and p-H₂C=C(CH₃)-C₆H₄-OCH₂CH=CH₂, o-, m-, p-H₂C=C(CH₃)-C₆H₄-OCH₂-C(CH₃) =CH₂, o-, m-, and p-H₂C=C(CH₃) =CH₂, o-, m-, b-H₂C=C(CH₃) = CH₂, o-, m-, m-, b-H₂C=C(CH₃) = CH₂, o-, m-, b-H₂C=C(CH₃) = CH₃, o-, m-, b-H₃C=C(CH₃) = CH₃, o-, m-, m-, b-H₃C=C(CH₃) = C H₂C=C(CH₃,) C(O) O(CH₂) _n-CH=CH₂ (in each of above-mentioned formulas, n is an integer of 0-20), C(CH₃) =CH₂, o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂CH₂CH=CH₂, o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-OCH₂CH=CH₂, m-, and p-H $_2$ C=C(CH $_3$)-C $_6$ H $_4$ -OCH $_2$ CH=CH $_2$ (however, C $_6$ H $_4$ shows a phenylene group among $H_2C=C(H)$ C(O) O(CH₂), $-O-(CH_2)$, $CH=CH_2$, $H_2C=C(CH_3)$ C(O) O(CH₂), $-O-(CH_2)$, $CH=CH_2$ (in the constant of t such as o-, m⁻, p-phenylene group, and benzyl, ${}^{-}$ CH $_2$ CH $_2$ - ${}^{-}$ O-CH $_2$ -, and ${}^{-}$ O-CH $_2$ -, are illustrated. [0021] From the point that acquisition is easy also in these to H_2 C=C(H) C(O) O(CH $_2$) $_n$ -CH=CH $_2$. each of above-mentioned formulas, n is an integer of 1-20 and m is an integer of 0-20), the above-mentioned chemical formula.)

[0022]If it is considered as the method of introducing an alkenyl group into an end, various kinds of organic potassium, organic magnesium, organic tin, organic zinc, organic copper, etc. are mentioned. organic metallic compounds which have an alkenyl group can be made to be able to act on the end directly can also be used. As such an organic metallic compound, organic lithium, organic sodium, [0023]As an organic tin compound which has an alkenyl group, although there is no restriction in shown by the formula 1 to the polymer which has halogen, and the method of replacing halogen Organic tin and an organocopper compound are preferred at the point that react especially to halogen of the formula 1 selectively, and reactivity with a carbonyl group is low. particular, the compound shown by the general formula 3 is preferred.

among the formula, R⁷, R⁸, and R⁹ may be mutually the same at hydrogen or the alkyl group of the H,C=C(R7) C(R8) (R9) Sn(R10) 3 (3)

carbon numbers 1–10, an aryl group, or an aralkyl group, or may differ from each other. \mathbb{R}^{10} is an alkyl structures of the general formula 1 (meta) may be made to react anew, since it reacts to end halogen of the general formula 1 by a radical mechanism once it isolates. In the case of the latter, a reaction tin, ant RUTORI (n-octyl) tin, ant RUTORI (cyclohexyl) tin, etc. will be illustrated. The alkenyl group if the example of the organic tin compound of the formula 3 is shown, allyl tributyl tin, allyl trimethyl polymerization of an acrylic system monomer (meta), and the acrylic polymer which has terminal content organic tin compound shown by the general formula 3, It may add in the middle of the advances only with heating, but in order to promote a reaction, radical initiators, such as group of the carbon numbers 1-10, an aryl group, or an aralkyl group. azobisisobutyronitrile, may be added.

of an end halogen group, It is also possible to use the method of making it react to the electrophilicity halogen to the acrylic polymer which has halogen at the end (meta), and has an alkenyl group after an 0024]As an organocopper compound which has an alkenyl group, divinyl copper lithium, diaryl copper ithium, diisopropenyl copper lithium, etc. are illustrated. As a converting method to the alkenyl group compound which makes a metal simple substance or an organic metallic compound act, metal-izes appropriate time.

sodium, and potassium, magnesium, and calcium, aluminum, zinc, etc. are mentioned. The point that a side reaction which the metal-ized portion (eno rate anion) attacks other ester groups among these, metallic compound, organic magnesium, such as organic lithium, organic sodium, organic potassium, 0025]As a metal simple substance, alkaline-earth metals, such as alkaline metals, such as lithium, and a Grignard reacting agent, organic aluminium, an organozinc compound, etc. are mentioned. In or it transfers does not occur easily to especially zinc is preferred. As an example of an organic order to make halogen metal-ize efficiently, it is preferred to use organic lithium and organic

:0026]Various kinds of things can be used as an electrophilicity compound which has an alkenyl group. For example, they are an alkenyl group content compound which has a leaving group like http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i.. 2009/05/15

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

used, since a hetero atom will not be introduced into a main chain and the weatherability which is the compound which has an alkenyl group, the acid halide which has an alkenyl group, etc. If the alkenyl group content compound which has a leaving group like halogen or an acetyl group among these is nalogen or an acetyl group, a carbonyl compound which has an alkenyl group, an isocyanate original feature of an acrylic (meta) polymer will not be lost, it is desirable.

bromide is preferred, and an allyl chloride, an allyl bromide, allyl iodide, and especially allyl acetate are isopropenyl, an allyl chloride, an allyl bromide, allyl iodide, a 3-chloro-1-butene, A 3-bromo-1-butene, a 3-iodo-1-butene, a 3-chloro-2-methyl-1-propene, A 3-bromo-2-methyl-1-propene, a 3-iodo-2-Chloridation-4-vinylbenzyl and-4-allylbenzyl chloride, bromination-4-vinylbenzyl, and-4-allylbenzyl VCM/PVC, vinyl bromide, iodination vinyl, isopropenyl chloride, isopropenyl bromide, Iodination 0027]Also in such a leaving group content alkenyl compound, for the reason reactivity is high. methyl-1-propene, Allyl acetate, a 3-acetoxy 1-butene, a 3-acetoxy 2-methyl-1-propene, preferred at the point that acquisition is still easier.

to advance this reaction more smoothly, various kinds of catalysts can be used. as such a catalyst --the copper compound (for example, a copper chloride.) of monovalence A copper bromide, the copper furthermore, The combination of a desirable reacting agent is using the above alkenyl group content [0028]To halogen of the end of the formula 1, make a metal simple substance or an organic metallic compounds which have a leaving group as an electrophilicity compound, using zinc as metal. In order compound act, and it metal-izes, In the manufacturing method of the acrylic polymer which has an compound (for example, copper acetylacetonato) of bivalence, zerovalent Ni compounds. They are alkenyl group at the end (meta) making an alkenyl group content electrophilicity compound react (for example, tetrakis triphenyl phosphine nickel:nickel(PPh₃) $_4$), zerovalent Pd compound (for example, tetrakistriphenyl phosphinepalladium $-d(\mathsf{PPh}_3)_4$), etc.

compound it furthermore has a compound, and the alkenyl group and hydroxyl group of polymerization (Meta) The method of making alkenyl group content acid halide like acrylic acidchloride reacting under content substituent. For example, the acrylic polymer which has an end shown by the general formula ends by the formula 1 (meta) is manufactured, After an appropriate time, the method of changing into a hydroxyl group content substituent by the method which mentioned the halogen end above, and the nature is made to react as the 2nd monomer, As opposed to the acrylic polymer which has a halogen existence of bases, such as pyridine, the method of making alkenyl group content carboxylic acid like acrylic acid (meta) react under existence of a dehydration condensation catalyst, etc. are mentioned. is mentioned. Various kinds of reactions can be used as a method of changing an end into a hydroxyl content substituent, and the method of using the reactivity of hydroxyl for after an appropriate time [0030]In addition to this as a method of introducing hydroxyl into an end, the halogenide which has a method of carrying out coupling of the halogen ends using the compound which has a total of two or [0029]As a method of introducing an alkenyl group into an end, the end of the acrylic polymer which hydroxyl group by polymerization using the metal complex which uses an initiator, the 8th fellows of The acrylic polymer which has halogen which has a hydroxyl group in one end and is shown in other has halogen at the end as shown in the general formula 1 (meta) is further changed into a hydroxyl compounds, such as aldehyde or ketone, the way alkali metal hydroxide like sodium hydroxide or a group content halogenide like an allyl chloride and sodium methoxide is made to act, A method on [0032]In the manufacturing method of the acrylic polymer using the metal complex which uses an end shown by the general formula 1 (meta), Make a metal simple substance or an organic metallic the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst. hydroxyl group at the obtained end (meta), For example, a method on which a base like an alkenyl initiator, the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a which alkenyl group content isocyanate compounds, such as an allylisocyanate, are made to act, l by the above-mentioned polymerizing method (meta) is manufactured, A method to which the more same or different functional groups that can replace these halogen further are mentioned. central metal for an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound as a catalyst compound is used as an initiator, the acrylic polymer which has an alkenyl group in an initiation 0031]Thus, as a method of introducing an alkenyl group into the acrylic polymer which has a compound act, and halogen is metal-ized, They are the method of making it react to carbonyl (meta), If the organic halogenated compound which has an alkenyl group, or a sulfonyl halide potassium hydrate replaces halogen directly, the way polyalcohol replaces halogen, etc.

[0033]Although there is no restriction in particular as an organic halogenated compound which has an nalogen of the stop end of the polymer obtained is changed into an alkenyl group content substituent, terminal and in which a stop end has the structure of the formula 1 (meta) will be obtained. Thus, if the acrylic polymer which has an alkenyl group in both ends (meta) can be obtained.

alkenyl group, what has the structure shown in the general formula 4, for example is illustrated.

 $R^{11}R^{12}G(X)-R^{13}-R^{14}-G(R^{1})=GH_{2}$ (4)

The carbon which halogen has combined has combined with the carbonyl group or the phenyl group, a connected in the other end, and R^{13} , -As for C(0) O- (ester group), -C(0)- (keto group) or o-, m-, D-phenylene group, and R¹⁴, X which may include one or more ether bonds by the divalent organic the inside of a formula, and R^1 — hydrogen or a methyl group, R^{11} , and R^{12} — hydrogen. Or the univalent alkyl group of the carbon numbers 1–20, an aryl group, an aralkyl or the thing mutually group of direct coupling or the carbon numbers 1-20 is chlorine, bromine, or iodine.

carbon-halogen bond is activated, and a polymerization starts these compounds.

 R^{12} may be connected in the other end and may form the annular skeleton --- such a case $-\mathsf{R}^{11}$ - R^{12} [0034]As an example of substituent R^{11} and R^{12} , hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, etc. are mentioned. ${
m R}^{11}$ and - for example, – $\mathrm{CH_2CH_2^-}$, $-\mathrm{CH_2CH_2^-}$, $-\mathrm{CH_2CH_2CH_2CH_2^-}$, $-\mathrm{CH_2CH_2CH_2CH_2^-}$, etc. are

[0035]As an example of an organic halogenated compound shown by the general formula 4 of having an alkenyl group, XGH $_2$ C(O) O(GH $_2$) "CH=GH $_2$, H $_3$ CC(H) (X)C(O) O(GH $_2$) "CH=GH $_2$, (H $_3$ C) $_2$ C(X)C(O) O(CH₂) CH=CH₂, CH₃CH₂C(H) (X)C(O) O(CH₂) CH=CH₂. [0036]

Formula 1]

0037](In each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20)

 $\mathsf{XCH}_2^\mathsf{L}(0) \ O(\mathsf{CH}_2) \ \ _\mathsf{0}(\mathsf{CH}_2) \ \ _\mathsf{m}^\mathsf{CH} = \mathsf{CH}_2, \ \ _\mathsf{H}_3^\mathsf{CC}(\mathsf{H}) \ (\mathsf{X})\mathsf{C}(0) \ O(\mathsf{CH}_2) \ \ _\mathsf{n}^\mathsf{O}(\mathsf{CH}_2) \ \ _\mathsf{m}^\mathsf{CH} = \mathsf{CH}_2, \ (\mathsf{H}_3\mathsf{C}) \ \ _\mathsf{2}^\mathsf{C}(\mathsf{X})\mathsf{C}(0) \ O(\mathsf{CH}_2) \ \ _\mathsf{m}^\mathsf{CH} = \mathsf{CH}_2, \ (\mathsf{H}_3\mathsf{C}) \ \ _\mathsf{n}^\mathsf{C}(\mathsf{M}_3\mathsf{C}) \ \ _\mathsf{n}^\mathsf$

[Formula 2]

:0039](As for chlorine, bromine or iodine, and n, in X, in each of above-mentioned formulas, the integer of 1–20 and m are the integers of 0–20)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂), -CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H) (X)-C₆H₄-(CH₂), -CH=CH₂, O,m,p-CH₃CH₂C

(H) (X)-C₆H₄-(CH₂) _n-CH=CH₂ (in each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine or

iodine, and n are the integers of 0–20) o, m, p–CH $_2$ C(H) (X)–C $_6$ H $_4$ –(CH $_2$) n–O–(CH $_2$) m o, m, p–XCH $_2$ –C $_6$ H $_4$ –(CH $_2$) n–O–(CH $_2$) m– CH=CH $_2$, o, m, p=CH $_3$ CH $_2$ C(H) (X)=C $_6$ H $_4$ =(CH $_2$) =O=(CH $_2$) m CH=CH $_2$ (in each of above-mentioned CH=CH $_2$) where $_2$ is the contract of the

CH₃CH₂C(H) (X)-C₆H₄-O-(CH₂) _n-CH=CH₂ (in each of above-mentioned formulas, as for X, chlorine, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂), -CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H) (X)-C₆H₄-O-(CH₂), -CH=CH₂, 0,m,pformulas) X — chlorine, bromine or iodine, and n — an integer of 1–20, and m — integer of 0–20 $\,$

bromine or iodine, and n are the integers of 0–20), o, m, p–CH $_2$ C(H) (X)–C $_6$ H $_4$ –O–(CH $_2$) –O–(CH $_2$) o, m, p–XCH $_2$ –C $_6$ H $_4$ –O–(CH $_2$) –O–(CH $_2$) mentioned formulas), X — chlorine, bromine or iodine, and n — an integer of 1–20, and m — integer _-CH=CH2, o, m, p-CH3CH2C(H) (X)-C6H4-O-(CH2) n-O-(CH2) m-CH=CH2 (in each of aboventtp://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i... 2009/05/15

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

A compound further shown by the general formula 5 as an organic halogenated compound which has an alkenyl group is mentioned.

8/21 ページ

H,C=C(R1)-R14-C(R11) (X)-R15-R12 (5)

-- 15 -- direct coupling - C -- (-- 0 --) -- 0 - (ester group) - C(0)- (keto group) or o-, m-, and p-(a formula — inside — R — ¹ — R — ¹¹ — R — ¹² — R — ¹⁴ — X — the above — the same — R phenylene group are expressed) Although R¹⁴ is a divalent organic group (one or more ether bonds may be included) of direct coupling $CH_{2}=CHCH_{2}(CH_{2}(X)-CO_{2}R_{2}+CH(CH_{2})_{2}C(H_{2}(X)-CO_{2}R_{2}+CH(CH_{2})_{3}C(H_{2}(X)-CO_{2}R_{2}+CH_{2}+CH(CH_{2})_{3}C(H_{2}(X)-CO_{2}R_{2}+CH_{2$ or the carbon numbers 1-20, when it is direct coupling, a vinyl group has combined with carbon which $(GH_2)_8G(H)(X)-GO_2R, GH_2=GHGH_2G(H)(X)-G_6H_5, GH_2=GH(GH_2)_2G(H)(X)-G_6H_5, GH_2=GH(GH_2)_3G(H)(GH_2)$ (H) (X)-C₆H₅ (in each of above-mentioned formulas), As for X, chlorine, bromine or iodine, and R are (CH_3) CH_2X , $CH_2=CHC(H)$ $(X)CH_3$, $CH_2=C(CH_3)$ C(H) $(X)CH_3$, $CH_2=CHC(X)(CH_3)$, 2 and $CH_2=CHC(H)$ basis, a phenylene group, etc. as R^{15} , and it may be direct coupling. When R^{14} is not direct coupling, group are preferred. If a compound of the formula 5 is illustrated concretely, $\mathrm{CH_2}$ =CHCH2X, $\mathrm{CH_2}$ =C activated by contiguity vinyl group, there may not necessarily be any necessity of having a C(O) O nas combined halogen, and it is an allyl halide ghost. In this case, since a carbon-halogen bond is in order to activate a carbon-halogen bond, as R¹⁵, a C(0) 0 basis, C (0) basis, and a phenylene $(X)c_2H_5, CH_2=CHC(H) (X)CH(CH_3)_2, CH_2=CHC(H) (X)C_6H_5, CH_2=CHC(H) (X)CH_2C_6H_5, CH_2CH_2C_6H_5, CH_2C_6H_5, CH_2C_6H$ an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, and an aralkyl group. ** can be mentioned

[0040]if an example of a sulfonyl halide compound of having an alkenyl group is given, o-, m-, and p- ${\rm CH_2} = {\rm CH} - ({\rm CH_2})_{\rm n} - {\rm C_6H_4} - {\rm SO_2X, \, o_1, \, m^-, \, p^- CH_2} = {\rm CH} - ({\rm CH_2})_{\rm n} - {\rm O} - {\rm C_6H_4} - {\rm SO_2X, \, (in \, each \, of \, above-model)}$ mentioned formulas, as for X, chlorine, bromine or iodine, and n are the integers of 0-20),

An initiator, If an acrylic (meta) monomer is polymerized with a polymerization method using a metal acrylic polymer which has an alkenyl group in both ends (meta) will be obtained. It is possible to use [0041]An organic halogenated compound which has an alkenyl group, or a sulfonyl halide compound polymer which has the structure shown by the formula 1 (meta) will be obtained in other ends. If a containing halogen end of the formula 1 is changed into an alkenyl group content substituent, an all methods that restriction in particular does not have and had been described so far as such a elements as a central metal as a catalyst, it will have an alkenyl group in one end, and an acrylic complex which uses the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group

is used as an initiator, a polymer which is a halogen end where one end is shown by alkenyl group and compound which can replace halogen of the formula 1 of this polymer and which has a total of two or [0042]If an organic halogenated compound which has an alkenyl group, or a sulfonyl halide compound other ends are shown by the formula 1 will be obtained, but. An acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) can be obtained also by carrying out coupling of the halogen ends using a more same or different functional groups.

polyamine, polycarboxylic acid, polythiol and those salts, an alkaline metal sulfide, etc. are preferred. If methyl–1,3-propanediol, 2,2-dimethyl– 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,2-butanediol, heptane diol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-Deccan diol, 1,12-dodecanediol, 1,2-cyclopentane [0043]Although there is no restriction in particular as a thing which can replace end halogen shown these compounds are illustrated concretely, ethylene glycol, a 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 2-2,3-butanediol, A pinacol, 1,5-pentanediol, 1, 4-pentanediol, 2, 4-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 7diol, 1,3-cyclopentane diol, 1,2-cyclohexanediol, 1,3-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanediol, glycerol, by the formula 1 and which has a total of two or more same or different functional groups, polyol, dihydroxynaphthalene, 1,5-dihydroxynaphthalene, 2,8-dihydroxynaphthalene, 2,2'-biphenol, 4,4'-biphenol, bis(4-hydroxyphenyl)methane, 4,4'-isopropylidenephenol, 3,3'-(ethylene dioxy) diphenol, 1,2,4-butanetriol, Catechol, resorcinol, hydroquinone, 1,2-dihydroxynaphthalene, 1,3-

acid, 1,11-undecane dicarboxylic acid, 1,12-dodecane dicarboxylic acid, 1,2-cyclopentane dicarboxylic 2,2-dimethyl- 1,3-propanediamine, A 1,6-hexanediamine, 1,7-heptanediamine, 1,8-octanediamine, 1,9diaminopropane, 1, 2-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,2-diamino-isobutane, 1,5-diaminopentane, dicarboxylic acid, 1,8-octanedicarboxylic acid, 1,9-nonanedicarboxylic acid, 1, 10-decane dicarboxylic diaminononane, a 1,10–diaminodecane, a 1,12–diaminododecane, 4,4′–methylenebis (cyclohexylamine), 0044]When using the above-mentioned polyol, polyamine, polycarboxylic acid, and polythiol, in order ohenylenediamine, 1,3-phenylenediamine, 1,4-phenylenediamine, alpha, and alpha'-diamino-p-xylene ,8–octanedithiol, 1,9–nonanedithiol, 2–mercaptoethyl ether, p–xylene alpha, alpha' – and it reaches, JICHIORU and] [1,2-benzene] [1,3-benzene] [1,4-benzene] They are alkali metal salt of the oenzenetriol, and alkali metal salt of the above-mentioned polyol compound, Ethylenediamine, 1, 3-,2-diaminocyclohexane, 1,3-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, Alkali metal salt of 1,2-Terephthalic acid, 1,2,3-benzene tricarboxylic acid, 1, 2 and 4, 5-benzenetetracarboxylic acid, And alkali metal salt of the above-mentioned polycarboxylic acid, 1,2-ethanedithiol, 1,3-propanedithiol, ,4-butanedithiol, 2,3-butanedithiol, 1,5-pentanedithiol, a 1,6-HEKISANJI thiol, 1,7-heptanedithiol, Lithium, sodium, potassium, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium bicarbonate, sodium oyolohexanedicarboxylic acid, 1,3,5-cyclohexane tricarboxylic acid, phthalic acid, isophthalic acid, above–mentioned polythiol compound, a lithium sulfide, a sodium sulfide, a potassium sulfide, etc. to promote a substitution reaction, it is used together by basic compound and as the example, dimethylmalonic acid, succinic acid, Methylsuccinic acid, glutaric acid, adipic acid, 1,7-heptane methoxide, a potassium methoxide, tert-butoxysodium, tert-butoxypotassium, sodium hydride, and the above-mentioned polyamine compound, oxalic acid, malonic acid, methylmalonic acid, ulpha and alpha'-dihydroxy-p-xylene, 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane, Pyrogallol, 1,2,4acid, 1, 2-cyclohexanedicarboxylic acid, 1, 3-cyclohexanedicarboxylic acid, 1, 4potassium hydride, etc. are mentioned.

0045]The acrylic polymer which is obtained by various kinds of above-mentioned methods and which This hardenability constituent is an acrylic polymer which is obtained by one method of the (A) above has an alkenyl group at the end (meta) can make this a hardenability constituent used as base resin. and which has an alkenyl group at the end (meta), and a hardenability constituent containing (B) hydrosilyl group content compound.

300–50000. The original characteristic of an acrylic (meta) polymer is it hard to be revealed to be 500 or less, hyperviscosity or solubility becomes it low that it is 50000 or more dramatically, and handling used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. (A) Although there is no restriction in particular as a molecular weight of an ingredient, it is preferred that it is in the range of [0046](A) An acrylic polymer which has an alkenyl group at the end of an ingredient (meta) may be becomes difficult.

oolysiloxane expressed with 10 — $m R_3^{18}$ SiO-[Si(R 18) $_2$ O] $_a$ -[Si(H) (R 19) O] $_b$ -[Si(R 19) (R 20) O] $_c$ -[0047](B) As a hydrosilyl group content compound of an ingredient, there is no restriction in particular and various kinds of things can be used, that is, The general formula 9. or a chain SiR¹⁸, (9)

$$+ R^{18}_{2} \mathrm{SiO}_{-8} \left[\mathrm{[Si(R^{18})}_{2} \mathrm{ol} \right] - \left[\mathrm{Si(H^{19})} \left(\mathrm{R}^{19} \right) \mathrm{ol}_{b} - \left[\mathrm{Si(R^{19})} \left(\mathrm{R}^{20} \right) \mathrm{ol} \right]_{c} - \mathrm{SiR}^{18}_{2} \mathrm{H} \left(10 \right) \right]_{c} + \mathrm{SiR}^{18}_{2} \mathrm{H} \left(10 \right) + \mathrm{SiR}^{18}_{2} \mathrm{H} \left(10 \right)$$

phenyl group and $\rm R^{20}$, c shows an integer of 0<=c<100 -- cyclosiloxane expressed with the general carbon numbers 1−10 or an aralkyl group, and a show 0<=a<=100, b shows 2<=b<=100, and, as for a R^{18} in a formula, and R^{19} -- an alkyl group of the carbon numbers 1–6. or an alkyl group of the formula 11 [0048]

e shows $2\langle =e \langle =10, \text{ and } f \text{ shows the integer of } 0\langle =f \langle =8 --3 \langle =d+e+f \langle =10 \ [\text{ and }] -- \text{ it is } -- \text{ it can use.}$ group and $\rm R^{23}$, the alkyl group of the carbon numbers 1–10 or an aralkyl group, and d show $0\langle=d\langle=8\rangle$ $[0049] \mathrm{R}^{21}$ in a formula, and R^{22} — the alkyl group of the carbon numbers 1-6, or — as for a phenyl

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

0/21 ページ

about. The chain siloxane which has a phenyl group from a viewpoint of compatibility with an acrylic polymer (meta) and which is shown by the general formulas 12 and 13, and the cyclosiloxane shown Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared by the general formulas 14 and 15 are preferred also in these siloxanes.

$$(CH_3)_3SiO-[Si(H) (CH_3) O]_g-[Si(C_6H_5)_2O]_h-Si(CH_3)_3 (12)$$

$$(\mathrm{OH_3})\ _3\mathrm{SiO-[Si(H)}\ (\mathrm{CH_3})\ \mathrm{O]}\ _\mathrm{g} - [\mathrm{Si(CH_3})\ (\mathrm{CH_2C(H)}\ (\mathrm{R}^{24})\ \mathrm{C_6H_5}]\ \mathrm{O]}\ _\mathrm{h} - \mathrm{Si(CH_3)}\ _3\ (13)$$

(As for hydrogen or a methyl group, and g, in $\rm R^{24}$, $2\langle$ =g \langle =100 and h show a phenyl group among a formula, as for an integer of 0<=h<=100, and C₆H₅)

[0020]

4

3

[0051] (As for the inside of a formula, and \mathbb{R}^{24} , hydrogen or a methyl group, the integer 2 < = 10 and whose j of i are 0<=j<=8 and 3<=i+j<=10, and C₆H₅ are phenyl groups)

The compound which makes carry out the addition reaction of the hydrosilyl group content compound compounds, such as 1,7-octadien, 1,8-nonadiene, and 1,9-decadiene, Ether system compounds, such (B) As a hardening agent which it has, at least two or more hydrosilyl groups of an ingredient further, into a molecule. If it illustrates, 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene, 1, 6-heptadiene, Hydrocarbon system two or more alkenyl groups in a molecule as some hydrosilyl groups remain, and is obtained can also be used. As a compound which has two or more alkenyl groups, various kinds of things can be used shown in the formulas 9-15 also after a reaction to the low molecular weight compound which has as 0,0'-diarylbisphenol A and 3,3'-diarylbisphenol A, Carbonate system compounds, such as ester system compounds, such as dially! phthalate, dially! isophthalate, trially! trimellitate, and tetraally! pyromellitate, and diethylene-glycol diaryl carbonate, are mentioned.

mentioned to the bottom of existence of a hydrosilylation catalyst, and a top to an excessive amount of hydrosilyl group content compounds shown in the formulas 9–15. In consideration of compatibility to the acquisition ease of a raw material, the ease of carrying out of removal of a siloxane used superfluously, and also a polymer of the (A) ingredient, the following are preferred among such [0052]This compound can be obtained by dropping slowly an alkenyl group content compound compounds.

Formula 5]

the field of hardenability, and it is still more preferred that it is especially 2.5-0.4. If smaller [if a mole preferred that the mole ratio of an alkenyl group and a hydrosilyl group is in the range of 5-0.2 from material / after / hardening] remains in large quantities, a crack and a void occur, it will be uniform ratio becomes five or more, only a hardened material with insufficient hardening and small intensity with stickiness will be obtained, and] than 0.2, since a hydrosilyl group [activity / in a hardened 0054]Although a polymer (A) and a hardening agent (B) are mixable at an arbitrary rate, it is and a hardened material with intensity will not be obtained.

dichlorobenzoyl peroxide, diacylperoxide like lauroyl peroxide, Peroxy-acid ester like perbenzoic acidnearly promptly. As such a hydrosilylation catalyst, radical initiators, such as organic peroxide and an (0055] Although a hardening reaction of a polymer (A) and a hardening agent (B) advances by mixing 2,5-dimethyl- 2,5-JI (t-butylperoxy) hexane, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (t-butylperoxy)-3-hexyne, Dialkyl and heating two ingredients, a hydrosilylation catalyst is added in order to advance a reaction more t-butyl, fault JI diisopropyl carbonate, Peroxyketal like peroxi dicarbonate like fault JI di-carbonate restriction in particular and various kinds of things can be used. If it illustrates, di-t-butylperoxide, isopropylbenzene, Benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, m-chlorobenzoyl peroxide, 2,4azo compound, and a transition metal catalyst are mentioned. As a radical initiator, there is no peroxide like dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-bis(t-butylperoxy) 2-ethylhexyl, 1,1-JI (t-butylperoxy) cyclohexane, and 1,1-JI (t-butylperoxy)-3,3,5trimethylcyclohexane, etc. are mentioned.

hardening will not fully advance. Since a hydrosilylation catalyst is expensive, it is preferred that more a platinum (0)-divinyl tetramethyl disiloxane complex are mentioned. As an example of catalysts other than a platinum compound, RhCl(PPh₃) ₃, RhCl₃, RuCl₃, IrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, PdCl₂andH₂O, NiCl₂, TiCl₄, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., a platinum-olefin complex, and kinds together, they are not cared about. Although there is no restriction in particular as a catalyst etc. are mentioned. These catalysts may be used independently, and even if they use two or more 0056]As a transition metal catalyst, for example A platinum simple substance, alumina, silica, A amount, it is good to use in the range of $10^{-3} - 10^{-6}$ mol to 1 mol of alkenyl groups of the (A) ngredient often [using in the range of $10^{-1} - 10^{-8}$ mol], and preferably. If less than 10^{-8} mol, complex with a thing which made carriers, such as carbon black, distribute a platinum solid, than 10 "1 mol does not use.

accompanied by phenomena, such as foaming, if a hydrosilylation catalyst is mixed and stiffened [two about curing conditions, generally it is good to harden [0**-200**] at 30**-150* preferably or 10 seconds – 24 hours. At an elevated temperature (80 ** – 150 **), what is hardened in a short ngredients (A), (B), and if needed I for this invention. Although there is no restriction in particular [0057]A uniform hardened material excellent in depths hardenability is obtained without being

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

12/21 ページ

agent of the (B) ingredient. If a concrete use of a hardened material obtained from this constituent is chain skeleton and a molecular weight of a polymer of the (A) ingredient to be used, and a hardening mentioned, they will be a sealing material, adhesives, an adhesive material, elastic adhesives, a paint, time of 10 seconds - about 1 hour is obtained especially. Description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on a principal powder coatings, foam, a potting material for electric electrons, a film, a gasket, various molding materials, artificial marble, etc. [0058]An acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end of this invention (meta), Like an end which is obtained by a polymerization method using a metal complex which uses nine fellows, periodic table, It can obtain by changing halogen of an acrylic polymer which has halogen (meta) into ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst and which shows by the general organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the a manufacturing method of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta), An

If a compound which has an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of such polymerization nature of polymerization nature is made to react as the 2nd monomer is mentioned. This method is based on [0059]As such a converting method, an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound the same principle as a method illustrated in a manufacturing method of an acrylic polymer which has a monomer inversion rate of the 1st polymerization is so good that it is high, and is not less than 80% an alkenyl group at the end (meta). After the 1st polymerization ends the 2nd monomer and isolating theoretically introduced into all the ends, but in order to introduce a cross-linking group into a whole add in the middle of a polymerization (inch–situ), and may be made to react. In the case of the latter, terminal as it is 80% or less, and the mechanical characteristic of a hardened material will be spoiled. manufactured, A method to which a compound having an alkenyl group and crosslinkable silyl groups [0060]Although there is no restriction in particular as a compound which combines and has such an amount. If it uses 5 or more times, a cross-linking group will be introduced into an end of a polymer a polymer also in this case, it may add with a catalyst and may be made to newly react, and it may An initiator, An acrylic polymer which has terminal structures which show the 8th fellows of the preferably. Crosslinkable silyl groups will be distributed over a side chain instead of a molecular alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature, if it illustrates concretely, end certainly, specifically, it is good to use one to 5 times to the number of ends in excessive polymerization method using a metal complex used as a central metal as a catalyst (meta) is periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements in the general formula 1 with a is added in equivalent amount to the number of whole ends, crosslinkable silyl groups will be by high density, and it is not desirable on hardened material physical properties.

when R⁴ is -C(0) O- (ester group), it is a compound of an acrylate (meta-') system, and when R⁴ is a $(R^3, R^4,$ and R^5 among a formula) R^3 in the general formula 2, R^4 , and R^5 --- the same --- R^{16} and R^{17} , All An alkyl group of the carbon numbers 1–20, an aryl group, an aralkyl group, Or (R') $_3$ SiO – (R' is a m is an integer of 0–19. However, it shall satisfy that it is a+mb>=1. A compound shown is mentioned. univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing — **** — when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and ${\rm R}^{16}$ or two or more ${\rm R}^{17}$ exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ, a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. general formula 6 $_{3-a}$ [H $_2$ C=C(R 3)-R 4 -R 5 -[Si(R 16) $_2$ -b(Y) $_b$ O] $_m$ -Si(R 17)] (Y) $_a$ (6)

[0061]Especially as a hydrolytic basis shown by the above-mentioned Y, it is not limited, but can use a publicly known thing conventionally, and specifically, A point of hydrogen, a halogen atom, an alkoxy and total of a+mb, i.e., a hydrolytic basis, has the preferred range of 1–5. When a hydrolytic basis and This hydrolytic basis and a hydroxyl group can be combined with one silicon atom in the 1-3 ranges, hydrolysis nature being mild and being easy to deal with it to especially an alkoxy group is preferred. group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an acid-amide a hydroxyl group join together in [two or more] a reactive silicon group, they may be the same or nay differ. The number of silicon atoms which constitute a cross-linking silicon compound may be group, an aminooxy group, a sulfhydryl group, an alkenyloxy group, etc. being mentioned, and

phenylene group, it is a compound of a styrene system.

one, and although they may be two or more pieces, in the case of a silicon atom connected by siloxane bond, there may be to about 20 pieces.

H₂C=CCO (H) 1/2 -(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OCH₃) 3, H₂C=CCO (H) 1/2 -(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(CH₃) (OCH₃), 2, H₂C=CCO (H) 1/2 -(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OC₂H₃) 3, H₂C=CCO (H) 1/2 -(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OC₃H₃) 3, H₂C=CCO (H) 1/2 -(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OCH₃), 3, H₂C=CCO (H) 1/2 -(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OCH₃), 3, H₂C=CCO (H) 1/2 -(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OCH₃), 2, H₂C=CCO (CH₃), 2, H₂C=CCO (CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OCH₃), 3, H₂C=CCO (CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OCH₃), 2, H₂C=CCO (CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OCH₃), 2, H₂C=CCO (CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OC₂H₃), 2, H₂C=CCO (CH₃), CO₂-(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OC₃H₂), n-O-(CH₂), n-O-(CH₂), m-SK(OC₃H₂), n-O-(CH₂), (0C3H7) 3. H2C=C(H) CO2-(CH2) ,-SI(CH3) (0C3H7) 2. H2C=C(CH3) CO2-(CH2) ,-SI(OCH3) 3. H2C=C [0062]As an example of \mathbb{R}^{16} in the general formula 6, or \mathbb{R}^{17} , For example, aralkyl groups, such as aryl be by 3SiO- which is a methyl group, a phenyl group, etc. (R'), etc. are mentioned. Also in these, the o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-(CH₂) _n-Si(OCH₃) ₃, o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-(CH₂) _n-Si(CH₃) (OCH₃) ₂, and a cyclohexyl group, and a phenyl group, and benzyl, the Tori organosilyl group R' is indicated to groups, such as cycloalkyl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, $\cos_2-(\text{CH}_2)$, $-\sin(\cos_2\text{H}_5)$ $\frac{1}{3}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C(H)}$ $\cos_2-(\text{CH}_2)$, $-\sin(\text{CH}_3)$ $(\cos_2\text{H}_5)$ $\frac{1}{2}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C(H)}$ $\cos_2-(\text{CH}_2)$, $-\sin(\text{CH}_2)$ \cos_2 \cos_2 (CH_3) $\cos_2 - (\text{CH}_2)$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)$ (OCH_3) 2. $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)$ $\cos_2 - (\text{CH}_2)$, $-\text{Si}(\text{Oc}_2\text{H}_5)$ 3. $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)$ $\cos_2 - (\text{CH}_2)$ \cos o-, m-, and p-H₂C=CH-C₆H₄-O-(CH₂) $_{\rm n}$ -Si(OCH $_{\rm 3}$) $_{\rm 3}$, o-, m-, and p-H $_{\rm 2}$ C=CH-C $_{\rm 6}$ H $_{\rm 4}$ -O-(CH $_{\rm 2}$) $_{\rm n}$ -Si (CH2) _ -Si(CH3) (OC2H5) 2, H2C=C(CH3) CO2-(CH2) _ -Si(OC3H7) 3, H2C=C(CH3) CO2-(CH2) _ -Si $(\mathrm{CH_3})$ $(\mathrm{OC_3H_7})_2$ (the inside of each of above-mentioned formulas and n are the integers of 2–20), $(\mathrm{CH_3})$ (OCH $_3$) $_2$ (however, inside of the above-mentioned chemical formula and $\mathrm{C_6H_4}$ a phenylene reactivity of a hydrolytic silyl group is mild, and are easy to deal with it, and in that acquisition is easy, $\rm H_2C=C(H) CO_2-(CH_2)$ _-Si(OCH₃) $_3$ · $\rm H_2C=C(H) CO_2-(CH_2)$ _-Si(CH₃) (OCH₃) $_2$ · $\rm H_2C=C(H)$ mentioned formulas, and n, an integer of 1–20 and m are the integers of 2–20), group and n integer of 2-20.)

** --- it is desirable.

10063]In a manufacturing method of an acrylic polymer using a metal complex which uses an initiator, the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal for an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound as a catalyst (meta), If an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is used as an initiator, an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups in one end and in which other ends have the structure of the formula 1 (meta) will be obtained. Thus, if halogen of a stop end of a polymer obtained is changed into a crosslinkable-silyl-groups content substituent, an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups in both ends (meta) can be obtained. An already indicated method can be used as the converting method.

[0064]Although there is no restriction in particular as an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups, what has the structure shown, for example in the general formula 7 is

 $R^{11}R^{12}C(X) - R_{3-a} \left[\ ^{13} - R^{14} - C(H) \left(R^{1} \right) CH_{2} - \left[Si(R^{16}) \right]_{2-b}^{}(Y) \ _{b}O \right]_{m} - Si(R^{17}) \] \left(Y \right)_{a} \left(7 \right)$

(The inside of a formula, R¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹6, R¹७, a, b, m, X, and Y are the same as the above) If a compound of the formula 7 is illustrated concretely, XCH₂C(O) O(GH₂), Si(OCH₃), 3' CH₃C(H) (X) C(O) O(GH₂), Si(OCH₃), 2' CK)C(O) O(GH₂), Si(OCH₃), Si(CH₃) (OCH₃), Si(CH₃), Si(OCH₃), Si(OCH₂), Si(OCH₂), Si(OCH₂), Si(OCH₂), Si(OCH₂), Si(OCH₃), Si(OCH₂), Si(OCH₂

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

 $(H_3C)_2C(X)C(O)\ O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si(CH_3)\ (OCH_3)_2$, $CH_3CH_2C(H)\ (X)C(O)\ O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si$ $(CH_3)\ (OCH_3)_2$ (in each of above-mentioned formulas), X — chlorine, bromine, iodine, and n — an integer of 1–20, and m — integer of 0–20

integer of 1–20, and m — integer of 0–20 o. m. p–CH₃C(H) (X)–C₆H₄–(CH₂) ₂Si(OCH₃) $_3$ o. m. p–CH₃C(H) (X)–C₆H₄–(CH₂) ₂Si(OCH₃) $_3$ o. m. p–CH₃C(H) (X)–C₆H₄–(CH₂) ₃Si(OCH₃) $_3$ o. m. p–CH₃C(H) (X)–C₆H₄–(CH₂) $_3$ Si(OCH₃) $_3$ o. m. p–CH₃C(H) (X)–C₆H₄–(CH₂) $_3$ Si(OCH₃) $_3$ o. m. p–CH₃C(H) (X)–C₆H₄–O–(CH₂) $_3$ Si(OCH₃) $_3$ in each of above–mentioned formulas, X is chlorine, bromine, or iodine).

[0065]What has further the structure shown by the general formula 8 as an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is illustrated. $(R^{17})_{3-a}(Y)_{a} Si-[OSi(R^{16})_{2-b}(Y)_{b}]_{m} - CH_{2}-C(H) \ (R^{1})-R^{14}-C(R^{11}) \ (X)-R^{15}-R^{12} \ (8)$

(The inside of a formula, R¹, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵, R¹f, R¹¹, a, b, m, X, and Y are the same as the above) If such a compound is illustrated conoretely, ${}_{3}$ (GH₃O) SiGH₂CH₂C(H) (X)C₆H₅, (GH₃O) ${}_{2}$ (GH₃O) SiGH₂CH₂C(H) (X)C₆H₅, (GH₃O) ${}_{2}$ (GH₃O) ${}_{3}$ (GH₂O) ${}_{3}$ (GH₂O) ${}_{3}$ (GH₂O) ${}_{3}$ (GH₂O) ${}_{3}$ (GH₂O) ${}_{3}$ (GH₂O) ${}_{3}$ (GH₃O) ${}_{3}$ (GH₂O) ${$

** is mentioned.

[0066]If an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is used as an initiator, a polymer which is a halogen end where one end is shown by crosslinkable silyl groups and other ends are shown by the formula 1 will be obtained, but. An acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) can be obtained also by carrying out coupling of the halogen ends using a compound which can replace halogen of the formula 1 of this polymer and which has a total of two or more same or different functional groups. All compounds that have two or more functional groups which can replace halogen of the formula 1 which is based on the same principle as a method explained in a manufacturing method of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta), and was already illustrated can be used for this method.

[0067] addition to this as a manufacturing method of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta), a method to which a hydrosilane compound which has a cross-linking group is made to add is mentioned to an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta). As an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta), all things obtained by an already explained method can be used conveniently.

[0068]although there is no restriction in particular as a hydrosilane compound, if a typical thing is shown — general formula 16H–[Si(R¹⁶) $_{2-b}$ (Y) $_b$ O] $_m$ –Si(R¹⁷) $_{3-a}$ (Y) $_a$ (16)

(R¹⁶, R¹⁷, Y, a, and b are the same as them in the general formula 6 among a formula.) — a compound expressed is illustrated.

[0069]As an example of a hydrolytic basis shown by the above–mentioned Y and \mathbb{R}^{16} , and \mathbb{R}^{17} , what was already illustrated by explanation of the general formula 6, and same thing are mentioned. Also in these hydrosilane compound, it is general formula 17 H–Si(\mathbb{R}^{17}) $_{3-a}(\mathbb{Y})_a$ (17) especially.

 (R^{17}, Y) , and a are the same as the above among a formula,) — a hydrosilane compound which has a

 $16 \text{ or } 17, \text{ HSiCl}_3, \text{ HSi(CH}_3) \text{ Cl}_2, \text{ HSi(CH}_3)_2 \text{ Cl, HSi(OCH}_3)_3, \text{ HSi(CH}_3) (\text{OCH}_3)_2, \text{ HSi(CH}_3)_2 \text{ OCH}_3, \text{ HSi}(\text{CH}_3)_4 \text{ Cl}_3, \text{ HSi}(\text{CH}_3)_4 \text{ Cl}_4, \text{ HSi}(\text{CH}_$ cross-linking group with which it is expressed -- acquisition -- it is desirable from an easy point. As an example of a hydrosilane compound of having a cross-linking group shown by the general formula $_{2}^{2}$ OCH $_{3}^{3}$, HSi($_{6}^{6}$ H $_{5}^{5}$) (OCH $_{3}^{5}$), HSi(CH $_{3}^{3}$) (OC(O) CH $_{3}^{3}$) $_{2}^{2}$, HSi(CH $_{3}^{3}$) $_{2}^{2}$ O-[Si(CH $_{3}^{3}$) 20] 2-SI(CH₃) (OCH₃) 2, HSI(CH₃) [O-N=C(CH₃) 2] 2 (however, C₆H₅ shows a phenyl group among ${\rm OC_2H_5^3}$ 3, ${\rm HSi(CH_3)}$ $({\rm OC_2H_5^3})_2$, ${\rm HSi(CH_3)}$ $_2{\rm OC_2H_5}$, ${\rm HSi(C_2H_5)}$ 3, ${\rm HSi(C_2H_5)}$ $_2$, ${\rm HSi(C_2H_5)}$ the above-mentioned chemical formula)

** is mentioned.

already described things can be used. The acrylic polymer which was produced by performing it above acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta), a hydrosilylation catalyst is used and all and which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) can make this a hardenability constituent 0070]When making a hydrosilane compound which has such crosslinkable silyl groups add to an used as the main ingredients.

molecular weight, it is preferred that it is in the range of 500-50000. The original characteristic of an more kinds may be mixed and it may be used. Although there is no restriction in particular about the [0071]An acrylic polymer which is the main ingredients (meta) may be used independently, or two or acrylic (meta) polymer is it hard to be revealed that a molecular weight is 500 or less, and handling becomes it difficult that it is 50000 or more.

[0072]If an acrylic polymer which has a hydrolytic silyl group at the end (meta) contacts moisture, it group at the end (meta) needs to sever contact with moisture as much as possible at the time of will three-dimension-ize by crosslinking reaction, and it will be hardened. Since a hydrolysis rate hydrolytic basis according to a service condition. The acrylic polymer which has a hydrolytic silyl changes with the kinds of temperature, humidity, and hydrolytic basis, it must choose a suitable

salt, such as an alkyl titanate, an organic silicon titanate, tin octylate and metal salt of carboxylic acid can be obtained. Although there is no restriction in particular as curing conditions, generally 0-100 ** is 1 hour - about one week at 10-50 ** preferably. Description of a hardened material can be broadly [0073]A curing catalyst may be added in order to promote a hardening reaction. As a catalyst, amine an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups (meta) if needed, a uniform hardened material like dibutyltin dilaurate, and dibutyl amine 2-ethylhexoate, other acid catalysts, and a basic catalyst can be used. Although there is no restriction in particular as the amount used, it is preferred to use for an end 0.01 to 5% of the weight to an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups (meta). [0074]If an end which is the main ingredients is made to mix and harden a condensation catalyst to created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on a principal chain skeleton and a molecular weight of a polymer to be used.

mentioned, they will be a sealing material, adhesives, an adhesive material, elastic adhesives, a paint, [0075]If a concrete use of a hardened material obtained from the above-mentioned constituent is powder coatings, foam, a potting material for electric electrons, a film, a molding material, artificial

Example]Although the concrete example of this invention is shown below, this invention is not limited to the following example.

The example 1 of manufacture

(Composition of 2-allyloxy ethyl methacrylate) An agitator, a thermometer, a flowing-back condenser acid was added, it was made to react at the still more nearly same temperature for 6 hours, and 0.1g tube, To the three-neck flask furnished with the Dean Stark pipe, it is methacrylic acid (137.7 g). 1.6 toluene (650mL) were taught. After making it react at 120 ** for 5 hours, 0.12g of p-toluenesulfonic hours, and the reaction was ended. In the meantime, methacrylic acid and ethylene glycol monoallyl mol, ethylene glycol monoallyl ether (80.7 g, 0.8 mol), p-toluenesulfonic acid (0.76 g, 4.0mmol), and ether were pursued with liquid chromatography, and the inversion rate reached to 98% eventually. of p-toluenesulfonic acid was added. It was made to react at the same temperature for further 9 ${\tt NaHCO}_3$ solution was added, and it neutralized and separated two-layer. The water layer was

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

extracted once with toluene, and after drying an organic layer by CaCl₂, volatile matter content was distilled off under decompression. By what is done for the distillation under reduced pressure of the rough product (60 **, 2mmHg), 98.7g of 2-allyloxy ethyl methacrylate shown in a lower type was obtained (73% of yield).

H2C=C(CH3) CO2(CH2) 20CH2CH=CH2[0078]

[Work example 1]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (2.5 mL). 10 minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 ** and made to react for 2.24-g, 17.45mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (92.5 mg) 0.35mmol, the first copper (50 mg, I hour. After cooling to a room temperature, the sealed tube of the allyloxy ethyl methacrylate (600 mixture with ethyl acetate (20mL) and filtering the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by $Na_{\rho}SO_{d}$, volatile matter content acetonitrile (0.5mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for mg, 3.5mmol) obtained in the example 1 of manufacture was added and carried out under a nitrogen was distilled off under decompression, and 1.97g of polybutyl acrylate which has an alkenyl group in gas atmosphere. The mixture was heated at 80 ** and made to react for 1 hour. After diluting the 6700, and molecular weight distribution was 1.60. The number of the alkenyl groups introduced per measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 0.35mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (163 mg, 1.05mmol) and ethyl acetate (2mL), and the both ends shown in a lower type was obtained (88% of polymerization yield). By GPC

one molecule of oligomer was 5.4 from ¹HNMR analysis.

[Formula 6]

$$\begin{array}{c} GH_3 \\ GH_2 \\ GH_2 \\ GH_2 \\ GH_3 \\ GH_2 \\ GH_3 \\ GH$$

similar manner in the both ends which have the structure of a lower type was obtained except using distribution was 2.0. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was Work example 2]In Example 1, the poly(methyl acrylate) which completely has an alkenyl group in a conversion), the number average molecular weight of the polymer was 7900, and molecular weight methyl acrylate instead of butyl acrylate (93% of yield). In GPC measurement, by (polystyrene an average of 3.3 from 1H NMR analysis.

[Formula 7]

was dried by Na,SO₄, volatile matter content was distilled off under decompression, and 5.21g of poly to a room temperature, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 ** and made to react for 20 minutes. After filtering the insoluble solid which diluted the mixture with ethyl acetate (20mL), and generated it after cooling Work example 3]To the resisting pressure glass reaction vessel of 50mL, it is butyl acrylate (8.94 g 1.4mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (433 mg, 2.8mmol), and methyl isobutyl ketone (10mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing 10 mL). 69.8mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (370 mg) 1.4mmol, the first copper (200 mg, (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 3700, and (butyl acrylate) which has bromine in both ends was obtained (58%). By GPC measurement molecular weight distribution was 1.41.

performing it above, p-divinylbenzene (281 mg, 2.16mmol), the first copper of bromination (77 mg) [0083]Next, the poly (butyl acrylate) (2.0g) produced by the resisting pressure coil of 30mL by

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

0.54mmol, a 2,2'-bipyridyl (167 mg, 1.08mmol), and methyl isobutyl ketone (4mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 ** and made to react for 30 minutes. After filtering the insoluble solid temperature, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried acrylate) which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained. By GPC by ${\sf Na_2SO_4}$, volatile matter content was distilled off under decompression, and $2.11{\sf g}$ of poly (buty) 1300, and molecular weight distribution was 2.47. The number of the alkenyl groups introduced per measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was which diluted the mixture with ethyl acetate (10mL), and generated it after cooling to a room one molecule of oligomer was 2.1 from ¹H NMR analysis.

Formula 8]

 $\bigoplus_{\substack{C \in CH_{2}, 1, 1 \in CH_{2}, CH_{2} = CH_{$

filtering the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The Work example 4]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (4.47 g 5 (1 ml) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and organic layer was dried by ${\rm Na_2'SO_4'}$, volatile matter content was distilled off under decompression, and tributyl tin (0.51mL, 1.64mmol) was added under a nitrogen atmosphere after cooling a mixture, and it distribution was 1.33. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 0.69mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (319 g, 2.06mmol) and ethyl acetate (4mL), and acetonitrile the mixture of the polybutyl acrylate which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower conversion), the number average molecular weight of the polymer was 7700, and molecular weight removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 ** and made to react for 1 hour. Allyl was made to react at 100 ** for 1 hour. After diluting the mixture with ethyl acetate (20mL) and type, and bromo tributyl tin was obtained (yield of 4.48g). In GPC measurement, by (polystyrene mL). 34.9mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (180 mg) 0.69mmol, the first copper (98 mg, 1.6 from ¹H NMR analysis.

Formula 9]

the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic hours. After cooling to a room temperature, allyl tributyl tin (0.82mL, 2.66mmol) was added, and it was poly(methyl acrylate) which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained 1.11mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (518 mg, 3.3mmol) and ethyl acetate (4mL), and acetonitrile Work example 5]To the resisting pressure glass reactor of 30mL, it is methyl acrylate (4.78 g 5 mL). made to react at 80 ** for 6 hours. After diluting the mixture with ethyl acetate (20mL) and filtering twice and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 ** and made to react for 2.7 rough product was melted in a small amount of acetone, it reprecipitated twice by hexane, and the ayer was dried by Na,SO, and volatile matter content was distilled off under decompression. The yield of 2.80g). In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular (1mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after performing vacuum devolatilization weight of the polymer was 7000, and molecular weight distribution was 1.26. The number of the 55.6mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (292 mg) 1.11mmol, the first copper (159 mg, alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 1.7 from ¹H NMR analysis.

The example 2 of manufacture

ization-distilled off. By carrying out distillation under reduced pressure of the obtained rough product, (Manufacture 1 of the organic halogenated compound which has an alkenyl group) The nitrogen purge (3mL), and THF (10mL) were taught. The solution was cooled at 0 ** and 2-bromo propionyl chloride filtrate -- dilute hydrochloric acid (10mL) and NaHCO $_3$ solution (10mL) -- it washed by brine (10mL) filtration removed the hydrochloride of the pyridine which added and generated ethyl acetate (10mL). (2ml., 19.52mmol) was dropped slowly. After continuing churning at a temperature as it is for 1 hour, the allyloxy ethyl-2-bromo propionate shown in a lower type was obtained. (78.5-81 ** (1.3mmHg), further. The organic layer was dried by $\mathsf{Na_2SO_4}$ and volatile matter content was decompression-of the two-lot flask of 50mL was carried out, and 2-allyloxy ethanol (2.5mL, 23.4mmol), pyridine

[0090]CH $_3$ C(H) (Br)C(O) O-CH $_2$ CH $_2$ -O-CH $_2$ CH=CH $_2$ [0091]

The example 3 of manufacture

ization-distilled off. By carrying out distillation under reduced pressure of the obtained rough product, (Manufacture 2 of the organic halogenated compound which has an alkenyl group) The nitrogen purge (3mL), and THF (10mL) were taught. The solution was cooled at 0 ** and 2-bromo propionyl chloride filtration removed the hydrochloride of the pyridine which added and generated ethyl acetate (10mL). filtrate -- dilute hydrochloric acid (10mL) and NaHCO $_3$ solution (10mL) -- it washed by brine (10mL) the hexenyl-2-bromo propionate shown in a lower type was obtained. (82-83 ** (2.3mmHg), 3.101g). (2mL, 19.52mmol) was dropped slowly. After continuing chuming at a temperature as it is for 1 hour, further. The organic layer was dried by $\mathsf{Na}_2\mathsf{SO}_4$ and volatile matter content was decompression of the two-lot flask of 50mL was carried out, and a 5-hexen-1-oar (2.81mL, 23.4mmol), pyridine CH₃C(H) (Br)C(O) O-(CH₂) 4-CH=CH₂[0092]

manufacture (165 mg) 0.698mmol, the first copper (100 mg, 0.698mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl [Work example 6]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (2.5 mL). temperature, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried (218 mg, 1.40mmol), acetonitrile (0.5mL), and ethyl acetate (2mL) were prepared, and the sealed tube GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 3600, and molecular weight distribution was 1.51. The number of the alkenyl groups introduced by Na,SO,, volatile matter content was distilled off under decompression, and 1.90g of poly (butyl mixture was heated at 130 ** and made to react for 50 minutes. After filtering the insoluble solid acrylate) which has bromine was obtained in an alkenyl group and other ends to one end (79%). In was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The The initiator which has the alkenyl group obtained in 2.24 g, 17.45mmol, and the example 2 of which diluted the mixture with ethyl acetate (20mL), and generated it after cooling to a room

[0093]Next, the polymer (1.90g) produced by 3 mouth flask of 50mL provided with the stirring bar and ethanol (3mL) were taught, and it agitated at flowing-back temperature for 3 hours. After cooling to a measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was separated two–layer. After washing the organic layer by dilute hydrochloric acid and brine and drying by Na,SO,, 1.69g of poly(acrylic acid) buty! which has an alkeny! group in the both ends shown in a room temperature, ethyl acetate (10mL) and dilute hydrochloric acid (10mL) were added, and it the flowing–back condenser tube by performing it above, Na,S.9H,O (70.2 mg, 0.293mmol), and lower type was obtained by distilling off volatile matter content under decompression. In GPC per one molecule of oligomer was 0.75 from ¹H NMR analysis. 5100, and molecular weight distribution was 1.73.

Formula 11]

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwvwv4.ipdl.i... 2009/05/15

decompression, and 3.93g of poly (butyl acrylate) which has bromine was obtained in an alkenyl group Work example 7]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is methyl acrylate (4.78 g ethyl acetate (4mL) were prepared, and the sealed tube was carried out, after performing the vacuum for 3 hours, After filtering the insoluble solid which diluted the mixture with ethyl acetate (20mL), and 5 mL). 55,5mmol, 2-methyl-2-bromopropionic acid allyl (0.354 mL) 460 mg, 2.22mmol, the first copper deairing 3 times and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 80 ** and made to react average molecular weight of the polymer was 2700, and molecular weight distribution was 1.48. The (318 mg, 2.22mmolmmol) of bromination, a 2.2'-bipyridyl (1.04 g, 6.66mmol), acetonitrile (1mL), and brine twice. The organic layer was dried by Na₂SO₄, volatile matter content was distilled off under generated it after cooling to a room temperature, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by and other ends to one end (75%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 0.81 from ¹H NMR

ethanol (2mL) were taught, and it agitated at flowing-back temperature for 3 hours. After cooling to a [0096]Next, the polymer (1.17g) produced by 3 mouth flask of 50mL provided with the stirring bar and measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was separated two-layer. After washing the organic layer by dilute hydrochloric acid and brine and drying by Na₂SO₄, 1.11g of poly(acrylic acid) butyl which has an alkenyl group in the both ends shown in a the flowing-back condenser tube by performing it above, Na,S.9H,O (57.6 mg, 0.240mmol), and room temperature, ethyl acetate (10mL) and dilute hydrochloric acid (10mL) were added, and it lower type was obtained by distilling off volatile matter content under decompression. In GPC 4200, and molecular weight distribution was 1.71.

molecular weight distribution was 5.35. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na_2SO_4 , volatile manufacture (332 mg) 1.40mmol, the first copper (200 mg, 1.40mmol) of bromination, a 2,2-bipyridyl mixture was heated at 130 ** and made to react for 1,5 hours. After cooling to a room temperature, (433 mg, 2.80mmol), acetonitrile (2mL), and ethyl acetate (8mL) were prepared, and the sealed tube matter content was distilled off under decompression, and 6.43g of polybutyl acrylate which has an Work example 8]To the resisting pressure glass reaction vessel of 100mL, it is butyl acrylate (10 nitrogen gas atmosphere. The mixture was heated at 100 ** and made to react for 2 hours. After mL). The initiator which has the alkenyl group obtained in 8.94 g, 69.8mmol, and the example 2 of the sealed tube of the p-divinylbenzene (364 mg, 2,80mmol) was added and carried out under a alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained (69%). By GPC measurement was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The diluting the mixture with ethyl acetate (30mL) and filtering the generated insoluble solid, dilute (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 3900, and of oligomer was 1.73 from ¹H NMR analysis.

Formula 13]

JP,09-272714,A [DETAILED DESCRIPTION]

20/21 ページ

7-0-(CH₂)-00-(CH₂CH),--CH₂C-Br

platinum, 3-tetramethyl 1, and 3-divinyl disiloxane complex (8.3x 10^{-8} mol/L xylene solution) were well used, The alkenyl group of a polymer and the hydrosilyl group of the hydrogen silicon compound made the quantity which will be 1/1.2 by a mole ratio, and the amount of the platinum catalyst used 10 $^{-4}$ – mixed with the refined poly (acrylic ester). The amount of the multivalent hydrogen silicon compound Next, 1, 1 and 3 of the multivalent hydrogen silicon compound shown in a lower type and zerovalent examples 1, 2, 3, 6, 7, and 8 of the hardened material was dissolved in toluene, and a polymer and 700PEL) were added, it agitated for 1 hour, and the minute impurities in a polymer were removed. equivalent weight of silicic acid aluminum (the product made from harmony chemicals: KYO word Examples 9-14] The polymer which has an alkenyl group in the both ends obtained in creation 10^{-3} equivalent by the mole ratio to the alkenyl group of a polymer.

fraction was measured from weight changes in front and behind. The result was shown in Table 1. material was obtained. The hardened material was immersed in toluene for 24 hours, and the gel constituents, heat cure was slushed and carried out to the mold, and the rubber-like hardened constituents, and gel time was measured. It deaerated under decompression of the remaining [0101]Thus, the hardening examination was done on a 130 ** hot plate for some obtained [0102]

[Formula 14]

[Table 1]

٠ſ	Ī				
	相	ロ会覧祭 の街田賞 (ホッS)	130℃にお けるゲル化時間	硬化物 作政条件	展示的 ゲマむ年 (名)
	安議例1 の製合体	10-1	8.8	100℃	6.1
美能夠 1 0	安徽四20章合体	1.01	458	100℃	o G
和推領11	米芸芸名の無合体	. O T	40+41	100℃ 3時間	7.7
女施例12	沢桔倒8の銀合体	e- 0 1	4.33	100℃	7.7
62	実能例7 の蛋合体	10.	4.5	100℃ 15時間	4 0
東部四14	実能例8 の重合体	•- 0 T	411	100℃ 12時間	8 4.
-					

washed filtrate once by brine 3 times. The organic layer was dried by ${\sf Na_2SO_4}$, volatile matter content [Work example 15]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (4.4.7 g 5 mL). 34.9mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (185 mg) 0.70mmol, the first copper (100 mg, dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 ** and made to react for 6 hours. After diluting the was distilled off under decompression, and the poly (butyl acrylate) which has bromine in both ends 0.70mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (1.09 g, 7.0mmol), and acetonitrile (5mL) were taught, and was obtained (3.04 g, 68% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion), mixture with ethyl acetate (mL) and filtering the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid the sealed tube was carried out, after performing vacuum devolatilization 3 times and removing

the number average molecular weight of the polymer was 5200, and molecular weight distribution was 1.17. Next, the poly (butyl acrylate) (1g) which has bromine in the both ends obtained by the resisting prepared for a start [bromination] and it was made to react at 130 ** for 6 hours, the poly (buty) pressure coil of 30mL in the top, Trimethoxysilylpropyl methacrylate (285 mg, 1.15mmol), When copper (27.6 mg, 0.193mmol), a 2,2'-bipyridyl (300 mg, 1.93mmol), and ethyl acetate (3mL) were acrylate) which has a trimethoxysilyl group at the end shown in a lower type was obtained. [0105]

[Formula 15]

[Formula 15]
$$CH_3$$
 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3

Work example 16]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (4.47 g minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 ** and made to react for 2added, and it was made to react at 100 ** for 2 hours. After diluting with ethyl acetate (20mL) after molecular weight distribution was 1.74. The number of the silyl groups introduced per monad by $^1\mathrm{H}$ 5 mL). 34.9mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (185 mg) 0.70mmol, the first copper (100 mg, 0.70mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (217 mg, 1.40mmol), ethyl acetate (4mL), and acetonitrile distilled off under decompression, and 4.78g of poly (butyl acrylate) which has a methyl dimethoxy (1mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after performing nitrogen bubbling for 10 hours. After cooling a mixture, methyl dimethoxy silyl propyl methacrylate (650 mg, 2.8mmol) was filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na, SO₄, volatile matter content was cooling a mixture and filtering the generated insoluble solid, ammonium chloride solution washed silyl group in the both ends shown in a lower type was obtained (90%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 7100, and NMR analysis was 3.2.

Formula 16]

[0108]Next, poly (butyl acrylate) (2.5g) and the curing catalyst (Japanese East transformation make, above were mixed well, and it slushed into the mold, and defoamed at the room temperature using U-220 or 75 mg) which have crosslinkable silyl groups in the both ends produced by performing it. decompression oven. The uniform rubber-like hardened material was obtained by neglecting it for seven days to a room temperature. The gel fraction was 54%,

Effect of the Invention In this invention, the acrylic (meta) polymer in which manufacturing until now nas an alkenyl group or a hydrolytic silyl group by a high ratio at the difficult end can be obtained simple, and those functional groups are certainly introduced into the end [010]

Therefore, the hardened material which was excellent in the hardening characteristic can be obtained.

[Translation done.]